

SÉRIE A, N° 367.

N° D'ORDRE

1033.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Charles HUGOT,

Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ACTION DU SODAMMONIUM ET DU
POTASSAMMONIUM SUR QUELQUES MÉTALLOIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²⁰ juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

E A, N° 367.

D'ORDRE

1033.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Charles HUGOT,

Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

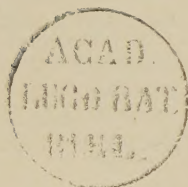
1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ACTION DU SODAMMONIUM ET DU
POTASSAMMONIUM SUR QUELQUES MÉTALLOIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY... ..	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécán.
Professeurs adjoints.....	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR A. JOANNIS,

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE BORDEAUX,
CHARGÉ D'UN COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Hommage de respectueuse gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

L'ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM

SUR QUELQUES MÉTALLOIDES.

INTRODUCTION.

Le sodium et le potassium, soumis à l'action de l'ammoniac liquide à basse température, fournissent un liquide rappelant le cuivre par son aspect à reflets mordorés et devenant de plus en plus bleu lorsque la quantité d'ammoniac augmente.

Gore ⁽¹⁾ avait simplement constaté que les métaux alcalins se dissolvent dans le gaz ammoniac liquide. Il avait compris d'autres substances dans la liste des corps solubles dans ce liquide.

Weyl ⁽²⁾ avait cherché à déterminer la constitution du liquide obtenu. Le résultat de ses recherches est que le potassammonium et de sodammonium sont des liquides. Il leur attribue les formules AzH^3Na et AzH^3K .

(1) GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XX, p. 441; 1872.

(2) WEYL, *Pogg. Ann.*, t. CXXI, p. 601; t. CXXIII, p. 350; 1864.

Seely (¹), dont les expériences sont postérieures à celles de Weyl, a été conduit à admettre que ces dérivés de l'ammonium n'étaient que des dissolutions des métaux alcalins dans le gaz ammoniac liquide.

M. Joannis (²), par des expériences très précises et très délicates, a démontré que le gaz ammoniac se combine au sodium et au potassium pour donner des ammoniums substitués dont les formules brutes AzH^3Na et AzH^3K dérivent de celle de l'ammonium AzH^4 , corps non encore obtenu.

Des recherches précédentes il résulte que ces corps sont solides et que le liquide obtenu n'est qu'une dissolution du corps rouge cuivre dans l'ammoniac liquide.

Enfin, par la mesure de la tension de vapeur de l'ammoniac liquide tenant ces corps en dissolution, M. Joannis (³) a montré que la formule de ces corps devait être doublée. Elle devient alors $Az^2H^6Na^2$ et $Az^2H^6K^2$.

Ces ammoniums alcalins sont des composés facilement dissociables, qui ne peuvent, par suite, subsister à une température donnée qu'en présence de gaz ammoniac sous une pression supérieure ou au moins égale à la tension de dissociation correspondant à cette température.

Il résulte des Tableaux que M. Joannis a donnés des tensions de dissociation des ammoniums alcalins que l'on ne pourra employer ces corps dans une atmosphère d'ammoniac à la pression atmosphérique qu'à la température de -20° pour le sodammonium et à 0° pour le potassammonium.

M. Moissan (⁴) a fait récemment une expérience comparative sur les ammoniums alcalins et alcalino-terreux

(¹) SEELY, *Ch. N.*, t. XXII, p. 117.

(²) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 900.

(³) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 820.

(⁴) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 685.

obtenus avec le sodium, le potassium, le lithium et le calcium dans le but de déterminer les températures limites de l'attaque de ces métaux par le gaz ammoniac, températures qui fixent en même temps le moment où ces métaux-ammoniums se décomposent à la pression ordinaire dans un courant de gaz ammoniac.

Cette expérience confirme les résultats publiés antérieurement par M. Joannis sur les ammoniums alcalins.

Ces derniers corps se décomposent à une température quelconque si l'on abaisse la tension du gaz ammoniac au-dessous de la tension de dissociation. Il se dégage du gaz ammoniac et le métal alcalin est isolé sous forme de cristaux très brillants.

Il est également très important de rappeler à cette place une réaction intéressante que M. Joannis ⁽¹⁾ a signalée. Le métal-ammonium se décompose spontanément à la température ordinaire en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et à de l'amidure de sodium



Cette réaction se fait lentement. Outre le dégagement d'hydrogène, on constate la formation de petits cristaux blancs transparents, de 1^{mm} de côté, qui constituent l'amidure de sodium.

Le potassammonium jouit de la même propriété. Sa décomposition est plus rapide. Ainsi, M. Joannis avait préparé une solution ammoniacale de potassammonium dans un tube assez large soudé à un tube à robinet. Cette solution fut abandonnée à elle-même. De temps en temps il ouvrait le robinet pour laisser partir de l'hydrogène et du gaz ammoniac afin d'éviter que la pression ne devînt trop grande.

(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 392.

Au bout de trois jours la liqueur était décolorée et le potassammonium transformé en amidure, tandis qu'au bout de plusieurs mois le sodammonium n'était pas encore détruit.

L'amidure de sodium est très peu soluble dans le gaz ammoniac liquide, tandis que celui de potassium s'y dissout au contraire très facilement.

Il est bon d'attirer l'attention sur cette décomposition spontanée des ammoniums alcalins. Elle est d'une réelle importance dans l'interprétation des réactions secondaires.

M. Moissan (¹), dans le Mémoire qu'il a publié récemment sur les métaux-ammoniums, indique qu'il a retrouvé avec le lithium-ammonium et le calcium-ammonium cette propriété signalée par M. Joannis pour le sodammonium et le potassammonium.

Les propriétés générales du sodammonium et du potassammonium conduisent à cette conclusion qu'ils peuvent, dans un grand nombre de réactions, prendre la place du sodium et du potassium. On sait que ces métaux réagissent avec une très grande énergie sur la plupart des corps. Les dégagements de chaleur qui accompagnent ces actions mesurent l'énergie mise en jeu dans ces combinaisons. Malgré cette affinité, ils ne se combinent avec eux que d'une façon très incomplète, parce que le produit formé constitue une couche protectrice qui préserve le métal alcalin d'une altération plus profonde. Quelquefois même le sodium et le potassium ne paraissent pas éprouver d'altération superficielle. Lorsque l'on opère au contraire à une température où ces corps sont liquides ou même à une température notablement supérieure à celle du point de fusion, les réactions deviennent très vives; elles sont accompagnées d'explosions. La chaleur dégagée dans la réaction élève d'ailleurs la température du mélange bien

(¹) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 685.

au-dessus de la température primitive. Les appareils en verre dans lesquels on exécute l'expérience sont attaqués. La chaleur dégagée provoque très souvent la volatilisation partielle de l'un des éléments ou du composé déjà formé. On se trouve ainsi dans des conditions de rapport des masses différentes de celui que l'on voulait obtenir. On aura l'occasion, dans le cours de ce travail, d'en signaler un certain nombre d'exemples.

Le sodammonium et le potassammonium en solution dans le gaz ammoniac liquide peuvent donc rendre de grands services dans l'étude des actions d'un certain nombre de substances sur les métaux alcalins. Les réactions ne sont pas en général arrêtées par une couche protectrice du composé formé. Elles s'effectueront à une température où le verre n'est pas attaqué par ce corps. D'autre part, ainsi que M. Joannis l'a constaté, ces composés agissent dans la plupart des cas comme les métaux alcalins.

C'est guidé par cette idée, qu'il a développée dans un de ses Mémoires, que M. Joannis a entrepris ses recherches fort intéressantes sur les réactions entre les ammoniums alcalins et l'oxygène, l'oxyde de carbone, le protoxyde et le bioxyde d'azote, certains métaux, comme le plomb, l'antimoine, le bismuth, le mercure et quelques chlorures.

Certains corps, qu'il eût été impossible de préparer par les méthodes directes, ont pu être obtenus de cette façon. M. Joannis ⁽¹⁾ a étudié de même l'action du phosphure d'hydrogène sur les ammoniums alcalins et a été amené à la découverte des phosphidures alcalins PH^2Na et PH^2K , analogues aux amidures.

Enfin récemment M. Moissan ⁽²⁾ a obtenu des acétylures par l'action de l'acétylène sur les métaux-ammo-

⁽¹⁾ JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 557.

⁽²⁾ MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 917.

niums connus jusqu'à aujourd'hui. Le carbure de calcium, par exemple, a pu être préparé par cette méthode pur et blanc, tandis qu'obtenu au four électrique il était souillé de matières étrangères.

L'objet de cette étude est l'action des ammoniums alcalins sur le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium et le tellure. L'iode a donné avec le gaz ammoniac une réaction intéressante qui m'a conduit à la préparation de composés ammoniacaux de l'iodure d'azote. La composition de ces corps a été confirmée par l'étude de leur action sur les ammoniums alcalins.

Avant d'exposer les résultats auxquels ce travail m'a conduit, je tiens à adresser mes remerciements à mon Maître, M. Joannis, chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

Non seulement il a guidé mes premiers essais dans ce travail tant qu'il a professé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, mais, malgré la difficulté que présentait la direction de recherches s'effectuant loin de son laboratoire, il a bien voulu continuer à s'intéresser à mes études et n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements.

J'adresse aussi un souvenir reconnaissant à M. Vèzes, professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a toujours mis avec un aimable empressement à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire.

Je n'oublierai pas non plus de remercier M. Vigouroux, maître de Conférences de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui, depuis que je suis entré dans son service, n'a cessé de me témoigner beaucoup de bienveillance, et M. Gayon, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu laisser à ma disposition un local qu'il m'eût été difficile de trouver dans une Faculté trop petite même pour ses anciens élèves.

J'indiquerai dans le premier Chapitre de ce travail

comment fut préparé le gaz ammoniac liquide pur. J'y décrirai également le dispositif adopté pour dessécher et amener le gaz ammoniac dans l'appareil où s'effectuèrent les réactions. La forme de celui-ci sera donnée une fois pour toutes, me bornant à faire remarquer dans chaque cas particulier les modifications que la réaction étudiée a imposées.

Les corps sur lesquels j'ai fait agir les ammoniums alcalins pouvaient avoir une action chimique sur le gaz ammoniac liquide. La façon dont les métalloïdes, auxquels j'ai limité mon étude, se conduisent avec ce gaz liquide sera exposée dans le deuxième Chapitre. Dans ce dernier seront indiqués également les résultats de l'action du gaz ammoniac sec sur l'iode sec.

Enfin j'aborderai l'étude de l'action des ammoniums alcalins sur ces corps dans l'ordre suivant : iodure d'azote, phosphore, arsenic, soufre, sélénium, tellure.

Chacun de ces points fera l'objet d'un Chapitre. Tous les résultats seront réunis dans un ensemble de conclusions.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DU GAZ AMMONIAC LIQUIDE. — DESCRIPTION DU DISPOSITIF ET DES APPAREILS EMPLOYÉS.

Le gaz ammoniac qui a servi dans toutes ces expériences provenait d'un récipient en fer dans lequel il était liquéfié. Il avait été préparé au laboratoire en partant du gaz pur. Je n'avais recours à celui du commerce que dans certaines expériences qualitatives. Il est en effet prudent de ne pas employer ce dernier dans la préparation de corps purs.

Le gaz liquéfié contenu dans la bouteille en fer était préparé à l'avance en l'enlevant à une solution d'ammoniaque pure à 28°. Cette solution était chauffée dans un appareil tout en fer communiquant avec le récipient dont il est parlé plus haut.

Les vapeurs étaient obligées de passer sur une grande colonne de soude fondue sur laquelle elles abandonnaient la plus grande partie de l'eau entraînée. Lorsque ces vapeurs avaient atteint une certaine tension, elles se liquéfiaient dans le récipient qu'on avait soin d'entourer d'un mélange de glace et de sel. Une pompe aspirante et foulante jointe à cet appareil permettait, au moyen d'un jeu de soupapes, sans introduire d'air et sans interrompre la liquéfaction, de retirer la solution ammoniacale appauvrie et de la remplacer par un volume égal d'ammoniaque pure à 28°. Un manomètre placé sur le tube abducteur en fer permettait de connaître la tension du liquide du récipient. On pouvait avec cet appareil préparer en une journée 1^{kg} de gaz liquide. Il existait au laboratoire de M. Joannis. C'est sur ses indications qu'il avait été construit.

Lorsque cet appareil n'a plus été à ma disposition, j'ai eu recours à la méthode suivante :

Du gaz ammoniac, desséché par son passage à travers plusieurs colonnes de soude fondue, était amené au fond de récipients en verre placés dans l'alcool d'un cryogène Cailletet maintenu à -50° par la détente de gaz carbonique liquide. Le gaz ainsi liquéfié était ensuite distillé à travers une nouvelle colonne desséchante dans le récipient en fer cité plus haut.

Cette préparation est fort longue ; mais en présence de la difficulté d'analyse des corps obtenus, de la faible quantité de produit que chaque opération fournit, il est absolument nécessaire de n'opérer qu'avec du gaz ammoniac pur et sec.

Dans chaque expérience, quelques centimètres cubes de gaz liquéfié étaient nécessaires. On faisait donc distiller ce volume dans un condenseur rempli de soude fondue. Ce condenseur était formé d'un tube en verre large, fermé à sa partie inférieure et soudé à la partie supérieure à la branche d'un tube en T. Les deux autres branches étaient munies de deux robinets fermant exactement. Ces robinets étaient à tête recourbée. Ce dispositif permettait de les

fixer par des élastiques qui les empêchaient de se soulever sous la pression du gaz.

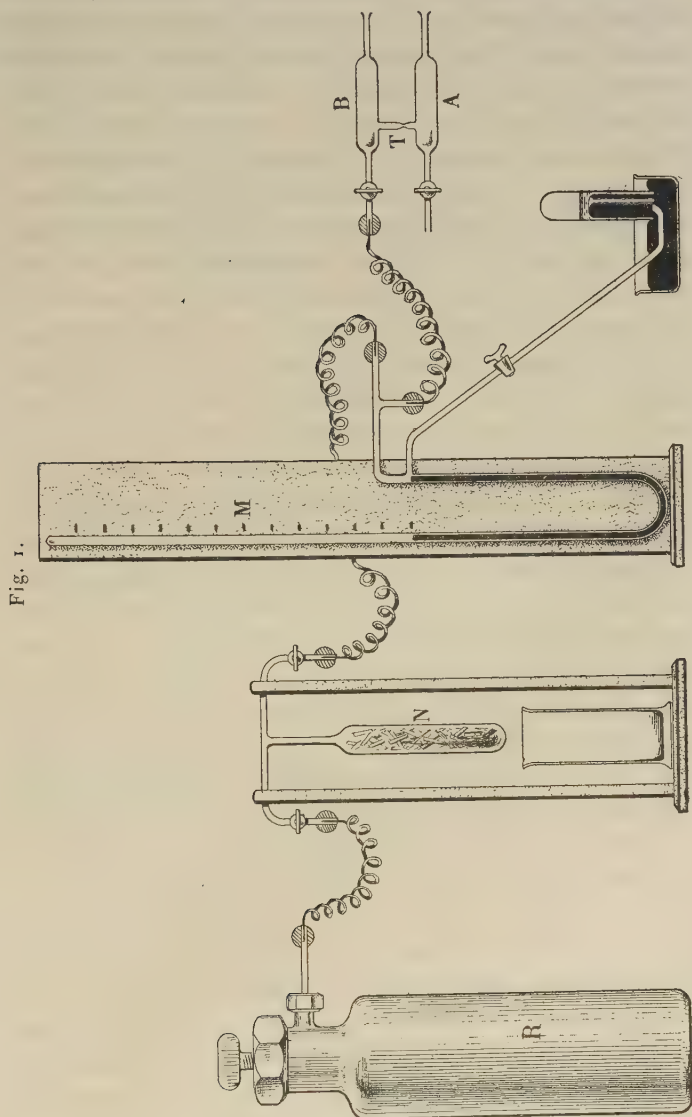


Fig. 1.

Ce réservoir communiquait avec un manomètre à mer-

cure à air comprimé de 70^{cm} de haut. Ce manomètre n'était pas destiné à donner des mesures exactes. Il servait simplement à rendre compte de la pression exercée dans les appareils dans le cours d'une expérience. Il était indispensable de suivre ses indications, à cause de la présence de l'hydrogène qui se produisait pendant les réactions. Ce dégagement de gaz faisait augmenter très rapidement la pression et pouvait provoquer la rupture des appareils.

Lorsque des mesures précises de tensions étaient nécessaires, on mettait tout l'appareil en communication avec un manomètre à air libre mesurant 4^m. Il était appliqué sur une planche portant des divisions distantes de 1^{mm}.

Le manomètre à air comprimé portait en outre deux tubes latéraux dont l'un affleurait à la division 0, niveau du mercure quand la tension était égale à la pression atmosphérique. Cette précaution permettait de ne laisser aucune trace d'air dans les appareils.

Le second tube communiquait avec un tube à dégagement muni d'un robinet qui débouchait sous une petite cuve à mercure. Avec cette disposition on recueillait les gaz provenant des réactions effectuées dans le récipient décrit plus loin. On pouvait également, en faisant arriver le gaz ammoniac du récipient dans une éprouvette contenant un peu d'eau, s'assurer que tout l'air était chaud.

Le premier tube communiquait avec l'appareil dans lequel devaient s'effectuer toutes les réactions indiquées dans ce travail.

Toutes les différentes pièces de ce dispositif étaient reliées entre elles par des tubes de plomb mastiqués sur les tubes de verre. Ces tubes de plomb n'avaient que 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre intérieur.

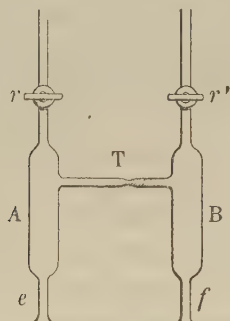
Appareil dans lequel s'effectuent les réactions.

Il a servi dans la plupart des expériences. Aussi est-il nécessaire de le décrire tout d'abord.

Après avoir essayé plusieurs dispositions, j'ai été amené à adopter la suivante :

Cet appareil est tout entier en verre. Il présente sensiblement la forme d'un H. Les parties verticales sont con-

Fig. 2.



stituées par deux tubes larges A et B, de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre, assez épais pour supporter une pression de 6^{atm} à 7^{atm}. La partie horizontale est fermée par un tube étroit T, dans lequel on a préalablement introduit à frottement dur un tampon d'amiante ou de coton de verre sec. On indiquera dans le courant de ce Mémoire le rôle de ce tampon.

Les extrémités inférieures des deux tubes A et B sont effilées de telle sorte qu'on puisse, pour les pesées, les fermer par de petits bouchons de liège. Les extrémités supérieures de A et B étaient munies d'un tube à robinet. C'est l'un de ces tubes qu'on mastiquait sur un tube de plomb qui mettait l'appareil en communication avec la source de gaz ammoniac.

Cette forme semble assez incommode au premier abord, surtout si l'on songe que cet appareil doit quelquefois rester plusieurs jours et plusieurs nuits dans la glace.

Il présenterait moins de danger si l'on n'avait eu qu'à le maintenir quelques heures dans un bain liquide, par

exemple dans de l'éther ou de l'acétone refroidis par des morceaux de gaz carbonique solide.

Il est arrivé très souvent, en effet, que cet appareil, maintenu trop longtemps dans la glace ou dans un mélange de glace et de sel, fut brisé par le poids de la glace dont les pressions latérales ne se faisaient pas équilibre. Cette rupture de l'appareil provoquait des explosions quelquefois dangereuses, étant donnée la réaction vive que donnent les produits obtenus mis en présence de l'eau. A ce danger venait s'ajouter l'ennui de voir disparaître en une seconde un corps qu'on avait eu beaucoup de peine à préparer et à isoler.

Malheureusement, comme on le verra par la suite, il n'est pas possible de donner une autre disposition aux deux branches A et B. Le mode d'analyse, l'impossibilité de manier ces corps à l'air libre et les manipulations qui suivent la préparation m'ont engagé à adopter ce dispositif malgré sa fragilité.

Tel est l'appareil qui servira dans toute la suite des opérations. J'indiquerai simplement, dans certains cas, les modifications qu'il a dû subir suivant les besoins des expériences.

CHAPITRE II.

ACTION DU GAZ AMMONIAC SEC SUR L'IODE SEC. — ACTION DU GAZ AMMONIAC LIQUIDE SUR LE PHOSPHORE, L'ARSENIC, LE SOUFRE, LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE.

J'ai exposé au début de cette étude l'avantage, pour la préparation de certains composés, de la méthode qui consiste à faire agir sur les corps les ammoniums alcalins en dissolution dans le gaz ammoniac liquéfié. Il est prudent, avant d'effectuer ces réactions, de se demander si le gaz ammoniac, soit à l'état de gaz, soit à l'état liquide, n'exerce pas une action chimique ou dissolvante sur les

corps mis en contact avec lui. Voici les résultats auxquels j'ai été conduit pour chacun des métalloïdes étudiés.

I. — Action du gaz ammoniac sec sur l'iode sec.

L'action de l'iode sur le gaz ammoniac est particulièrement intéressante. On admettait jusqu'ici, d'après les travaux publiés, que l'iode se dissout simplement dans le gaz ammoniac liquéfié, sans qu'il se produise en même temps de réaction chimique.

Seely ⁽¹⁾, Gore ⁽²⁾, MM. Franklin et Krauss ⁽³⁾ indiquent la solubilité de ce métalloïde dans ce gaz liquéfié. De ses expériences Gore conclut que l'iode se dissout en colorant le liquide en jaune. Après évaporation de la liqueur, il constate l'existence de cristaux rouge noir qui lui paraissent être de l'iode non altéré. MM. Franklin et Krauss, dont les observations sont récentes, ne font aucune remarque sur cette solubilité.

J'ai repris l'étude de l'action du gaz ammoniac sur l'iode et j'ai été assez heureux pour isoler des combinaisons cristallisées de l'iodure d'azote et de l'ammoniac.

On a décrit sous le nom d'*iodure d'azote* des corps plus ou moins bien définis, de formules très variables, mais se rapportant presque toutes au type AzH^3 . Depuis Courtois ⁽⁴⁾ qui, en étudiant les propriétés de l'iode qu'il venait de découvrir, constata qu'en versant de l'ammoniac sur ce corps il obtenait une poudre noire, fulminante, intactile, cette substance explosive a été étudiée par un grand nombre de chimistes qui lui attribuent une formule variable avec les auteurs. Les résultats publiés par le même auteur dépendent quelquefois même du mode

(¹) SEELY, *Chem. News*, t. XXIII, p. 169.

(²) GORE, *Proc. of Roy. Soc.*, t. XXI, p. 140.

(³) FRANKLIN et KRAUSS, *Amer. ch. J.*, p. 821; déc. 1898.

(⁴) COURTOIS, *Ann. Chim.*, t. LXXXVIII, p. 804; 1813.

de préparation qu'il a adopté. Cette divergence fit conclure à l'existence de composés différents. Il suffit, pour donner une idée de cette incertitude, d'établir la liste des auteurs qui travaillèrent sur ce sujet et d'énumérer les formules qu'ils tirèrent soit des réactions de cette substance, soit d'analyses quantitatives.

Gay-Lussac ⁽¹⁾ et Colin ⁽²⁾ (1814) reprennent l'expérience de Courtois. Par analogie avec le chlorure d'azote, ils donnent à cette poudre noire la formule AzI^3 .

Vauquelin ⁽³⁾ et Davy ⁽⁴⁾ arrivèrent à la même conclusion sans toutefois avoir fait d'expériences quantitatives. Sérullas ⁽⁵⁾ (1825) ne considère que quelques-unes des réactions de ce corps, mais n'exprime pas d'opinion sur sa constitution. Il constate un dégagement d'azote pendant la préparation de cette substance.

Mitscherlich ⁽⁶⁾ lui attribue même la formule AzI . Quelques années plus tard (1838), Millon ⁽⁷⁾ prépare l'iodure d'azote par l'action de l'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'iode. Ce mode de préparation lui semble préférable aux autres. De considérations théoriques il tire la formule AzH^2I .

Marchand (1840) ⁽⁸⁾ réussit à faire détoner une petite quantité d'iodure d'azote sous une cloche. Dans les produits de décomposition il s'assure de la présence de l'iodure d'ammonium. De ses essais il conclut que cette substance contient de l'hydrogène et confirme le résultat de Millon.

⁽¹⁾ G. LUSSAC, *Ann. Chim.*, t. XCI, p. 5; 1814.

⁽²⁾ COLIN, *Ann. Chem.*, t. XCI, p. 252; 1814.

⁽³⁾ VAUQUELIN, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XC, p. 229; 1814.

⁽⁴⁾ DAVY, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XCI, p. 89; 1814.

⁽⁵⁾ SÉRULLAS, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2^e série, t. XXII, p. 72.

⁽⁶⁾ MITSCHERLICH, *Gmelin's Chemistry*, t. II, p. 200.

⁽⁷⁾ MILLON, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XXII, p. 78; 1838.

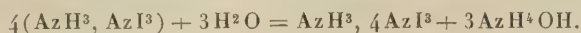
⁽⁸⁾ MARCHAND, *J. pr. Chem.*, t. XIX, p. 1; 1840.

Bineau ⁽¹⁾ soumet ce corps à une série d'analyses. Sa méthode consiste à le décomposer par l'hydrogène sulfuré ou le sulfite d'ammonium. Il trouve que le rapport de l'azote à l'iode est de $\frac{1}{2}$ et que la formule doit être $AzHI^2$.

Gladstone ⁽²⁾, quelques années plus tard, répète les observations de Bineau en employant l'acide sulfureux au lieu du sulfite d'ammonium. Ses résultats confirment les précédents.

Bunsen ⁽³⁾, vers la même époque, prépare l'iodure d'azote par l'action de l'iode sur l'ammoniaque, ces deux substances étant dissoutes dans l'alcool. Le produit obtenu était lavé à l'alcool absolu. L'analyse s'effectuait en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu. Ce procédé analytique l'amène à cette conclusion, que ce corps n'est autre chose qu'une combinaison d'une molécule d'ammoniac, où tout l'hydrogène serait remplacé par de l'iode, unie à une molécule d'ammoniac non modifiée. La formule serait donc AzH^3 , AzI^3 .

Bunsen trouve cependant que la composition varie avec le mode de préparation. Ainsi, en faisant agir l'ammoniaque sur l'iode dissous dans l'eau régale, le corps obtenu aurait pour formule AzH^3 , $4AzI^3$. Il croit aussi l'obtenir par l'action de l'eau chaude sur le premier



Gladstone (1853) ⁽⁴⁾ traite l'iodure d'ammonium par le chlorure de chaux et obtient un corps de formule $AzHI^2$,



Il fit remarquer, au moment de la publication des résul-

⁽¹⁾ BINEAU, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3^e série, t. XV, p. 71; 1845.

⁽²⁾ GLADSTONE, *Chem. Soc. J.*, t. IV, p. 34; 1852.

⁽³⁾ BUNSEN, *Annalen*, t. LXXXIV, p. 1; 1852.

⁽⁴⁾ GLADSTONE, *Chem. Soc. J.*, t. VII, p. 51; 1853.

tats de Bunsen, que le corps qu'il obtenait pouvait trouver place entre les composés AzH^3 , AzI^3 et $AzH^3, 4AzI^3$, puisqu'il était possible d'écrire $3AzHI^2 = AzH^3, 2AzI^3$.

Schönbein ⁽¹⁾ fait agir l'ammoniaque sur l'iode dissous dans l'iodure de potassium. D'après cet auteur, il se formerait d'abord de l'iodure d'ammonium et de l'hypoiodite d'ammonium, et l'iodure d'azote n'apparaîtrait que dans la seconde partie de la réaction (1861).

Peu de temps après, Stahlschmidt (1863) ⁽²⁾ conclut d'un petit nombre d'analyses que l'on peut obtenir, soit AzI^3 soit $AzHI^2$. Le premier se formerait dans l'action de l'iode en dissolution alcoolique sur l'ammoniaque aqueuse, et le second lorsque l'on fait réagir l'iode et l'ammoniac, tous deux en dissolution alcoolique.

Mallet (1879-1880) ⁽³⁾ reprend ces expériences et soumet à l'analyse les composés obtenus par des procédés différents. D'après cet auteur, le corps le plus explosif contient plus d'iode que les autres. Leur constitution varie avec le mode de préparation. Les travaux de ceux qui l'ont précédé et les siens l'amènent à croire à l'existence d'une série de combinaisons contenant deux atomes d'azote réunis par une double liaison. Elles ne seraient autre chose que des dérivés par substitution de la substance hypothétique $AzH^3 = AzH^3$, dans laquelle un nombre plus ou moins grand d'atomes d'hydrogène sont remplacés par de l'iode.

En 1884, Guyard ⁽⁴⁾ fait une longue étude de cette question. Il obtient successivement des composés différents de formules $Az^5H^5I^{10}$, $3AzH^3, 5AzH^3$, $Az^3H^3I^5$ et $Az^2H^4I^2$. Ce dernier corps n'est pas isolé. Guyard l'obtient uni à de l'iodure de cuivre.

(1) SCHÖNBEIN, *J. pr. Chem.*, t. LXXXIV, p. 385; 1861.

(2) STAHLSCHMIDT, *Ann. phy. chem.*, t. XXIX, p. 44; 1863.

(3) MALLET, *Amer. ch. J.*, t. I, p. 4; 1879-1880.

(4) GUYARD, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6^e série, t. I, p. 258; 1884.

Les travaux de cet auteur portent surtout sur la propriété de l'iodure d'azote en suspension dans l'eau de se décomposer sous l'action de la lumière.

En 1885, Raschig ⁽¹⁾ a préparé une substance qui correspondrait à peu près à la formule $AzHI^2$ en faisant agir de l'iode et de la soude sur du chlorure d'ammonium



Willgerodt (1888) ⁽²⁾, Szuhay (1893) ⁽³⁾, Seliwanoff (1894) ⁽⁴⁾ n'ont pas apporté dans cette question des faits bien nouveaux. D'après Szuhay, le corps $AzHI^2$ se comporte comme un acide faible et fournit un sel d'argent explosif AzI^2Ag .

Seliwanoff considère tous ces différents composés comme des amides de l'acide hypoiodeux.

Enfin, en 1896, M. Chattaway ⁽⁵⁾, reprenant l'étude de l'iodure d'azote préparé par l'action de l'iode en poudre sur l'ammoniaque; conclut d'analyses assez rapides que ce corps devait avoir pour formule AzH^3I^2 . Il se contenta de déterminer le rapport de l'iode à l'azote par l'action sur l'iodure d'azote en suspension dans l'eau d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Il chercha à vérifier la concordance de cette formule avec les réactions auxquelles cette substance prend part. Presque toutes lui semblèrent confirmer ce résultat.

Mais, le 2 février 1899, M. Chattaway ⁽⁶⁾ présenta à la Société chimique de Londres les conclusions d'un long travail.

Ce travail a été exécuté en collaboration avec MM. Ar-

(1) RASCHIG, *Annalen*, t. CCXXX, p. 212; 1885.

(2) WILLGERODT, *J. pr. Chem.*, t. CXLV, p. 446; 1888.

(3) SZUHAY, *Ber.*, t. XXVI, p. 1933; 1893.

(4) SELIWANOFF, *Ber.*, t. XXVII, p. 1012; 1894.

(5) CHATTAWAY, *J. of chem. Soc.*, 1896. *Trans.*, t. LXIX, p. 1572.

(6) CHATTAWAY, *J. of chem. Soc.*, Alst. 2 février 1899.

ton et Stevens. M. Chattaway, par l'action d'une dissolution très étendue d'hypoiodite de potassium sur l'ammoniaque, obtient des aiguilles dichroïques présentant la couleur du cuivre à la lumière réfléchiée et rouges à la lumière directe. Cet auteur a fait l'analyse de ce corps ainsi que d'échantillons obtenus par d'autres procédés. La conclusion de ses recherches est que tous ces composés ont la même formule $Az^2H^3I^3$.

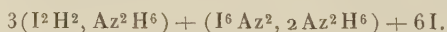
Tels sont les travaux qui ont été exécutés jusqu'à maintenant sur cette question délicate.

J'ai pensé qu'il y avait intérêt à l'examiner de nouveau en opérant avec le gaz ammoniac liquéfié et en dosant tous les produits formés.

Ce sont les résultats de ces expériences qui vont être exposés. Tout d'abord quand on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iode sec, ce dernier semble fondre au contact du gaz; il se produit un liquide noir avec un dégagement de chaleur très sensible. Si l'on continue à faire arriver du gaz ammoniac, le liquide noir devient moins visqueux et prend une teinte rouge.

Cette réaction a déjà été signalée par Colin ⁽¹⁾, qui conclut à deux degrés d'ioduration correspondant respectivement au liquide noir et au liquide rouge.

Millon ⁽²⁾, reprenant cette expérience, porta son attention sur le liquide rouge et lui donna le nom d'*ammoniure d'azote*. Il constata qu'il n'était pas détonant et que, traité par l'eau, il laissait une poudre noire qui avait les propriétés du corps appelé *iodure d'azote*. Il donna à ce liquide rouge la formule compliquée suivante



Colin constate un dégagement d'azote, Millon n'en fait pas mention.

(1) COLIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCI, p. 5; 1814.

(2) MILLON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXIX, p. 78; 1838.

J'ai constaté qu'au début il n'y avait pas de dégagement d'azote, mais qu'on observait la présence de ce gaz si l'on poursuivait l'expérience pendant quelques heures.

J'ai opéré alors autrement.

Le tube contenant l'iode étant plongé dans un mélange réfrigérant, on y fait arriver du gaz ammoniac sous pression ; ce gaz se liquéfie. On en condense un volume assez notable. Le liquide noir formé d'abord est devenu rouge, puis cette coloration disparaît et la liqueur est à peine colorée en jaune. Au fond du tube se sont déposées de fines aiguilles d'un vert très foncé.

Si on laisse alors l'ammoniac s'évaporer, les changements inverses se produisent. On voit réapparaître le liquide rouge stable sans décomposition sous la pression atmosphérique et les cristaux verts disparaissent.

Pour les isoler et étudier leur nature, j'ai eu recours à l'appareil en verre ATB décrit dans le Chapitre précédent. Cet appareil permet, après avoir obtenu ces cristaux, de les isoler du liquide où ils se trouvent et de les laver à l'ammoniac liquéfié. On peut ensuite séparer à la lampe les deux parties de l'appareil, où se trouvent, d'une part, les cristaux verts et, d'autre part, les autres produits de la réaction.

1° *Analyse des cristaux verts.* — La plupart des tentatives de décomposition directe ont abouti à une violente explosion ; j'ai préféré laisser la matière se décomposer spontanément et lentement.

Au-dessous de $+10^{\circ}$, ce corps paraît assez stable ; on peut même le conserver ainsi pendant plusieurs jours à la lumière sans constater de décomposition. Mais il n'en est plus de même au-dessus de cette température. Vers $+20^{\circ}$, par exemple, en vingt-quatre heures, 1^{er} de ce corps paraît à peu près complètement décomposé. Les produits de cette décomposition sont de l'iode, de l'iodure d'ammonium, de l'ammoniac et de l'azote. En faisant le vide à

l'aide d'une trompe à mercure, on recueille ces gaz et on les mesure; dans le résidu on dose facilement l'iode libre et l'iodure d'ammonium.

Ainsi l'on a trouvé dans une expérience :

Azote libre	gr 0,0315		
Azote à l'état d'ammoniac....	0,0468		
Azote à l'état d'iod. d'amm....	0,0263	Azote total ..	gr 0,1046
Iode libre	0,4197		
Iode à l'état d'iod. d'amm....	0,2387	Iode total ...	0,6584
Hydr. à l'état d'ammoniac ...	0,0100		
Hydr. à l'état d'iod. d'amm..	0,0075	Hydr. total..	0,0175

Ces nombres correspondent très sensiblement à la formule $AzI^3, 3 AzH^3$ avec un excès d'ammoniac d'environ $\frac{4}{10}$. Voici, en effet, les proportions auxquelles conduisent les nombres précédents :

	Calculé pour		Trouvé.
	$AzI^3, 3 AzH^3$.	$AzI^3 + 3, 3 AzH^3$.	
Iode.....	85,42	84,46	84,35
Hydrogène...	2,02	2,19	2,24
Azote	12,56	13,15	13,41
	100,00	100,00	100,00

2° *Examen du résidu.* — La matière séparée des cristaux verts, en revenant à la température ordinaire, puis lorsqu'on y fait le vide, perd de l'ammoniac et une très petite quantité d'azote; en même temps la coloration rouge devient de plus en plus intense, ce qui indique que l'iode libre augmente, et le résidu obtenu est surtout formé d'iodure d'ammonium.

Ainsi on a trouvé :

Ammoniac.....	0,3250
Iode libre.....	0,1534
Iodure d'ammonium	0,9741
Azote dégagé	0,00546

On peut expliquer ainsi les faits observés.

Quand on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iode sec, il se produit une réaction; il y a formation d'iodure d'ammonium ammoniacal et d'iodure d'azote d'après la formule



Pour un poids d'iode égal à 1^{gr}, 674, on a trouvé une augmentation de poids de 0^{gr}, 5814, tandis que cette formule exige 0^{gr}, 5975 (¹).

L'iode était pesé dans l'air sec; on faisait le vide dans l'appareil avant d'y laisser pénétrer le gaz ammoniac. Enfin, au moment de la réaction, la branche contenant l'iode était placée dans un bain à —30°. Grâce à ces précautions le gaz recueilli pendant l'expérience n'était que de l'azote. La température était, en outre, assez basse pour empêcher la décomposition spontanée du composé formé.

Mais cette réaction est incomplète si l'on ne met pas un grand excès d'ammoniac, et la liqueur rouge que l'on obtient en opérant sous la pression atmosphérique contient de l'iode libre qui ne disparaît que lorsque l'on fait arriver de l'ammoniac sous pression. Le liquide est encore jaune très pâle.

Le composé $\text{AzH}^4\text{I}, 3\text{AzH}^3$ est donc, à la température à laquelle on opère, un liquide qui dissout l'iode et l'iodure d'azote. Ce n'est autre chose que l'iodure $\text{AzH}^4\text{I}, 3\text{AzH}^3$ décrit par M. Troost (²); mais la dissolution de l'iodure ammoniacal dans l'ammoniaque liquide ne dissout que peu d'iodure d'azote, de sorte qu'on obtient une grande partie de ce corps en cristaux. Si l'on décante, la majeure partie de l'iodure d'azote est isolée; le liquide décanté est formé

(¹) Les mêmes essais ont été exécutés avec le brome. Même à très basse température, la réaction n'est pas différente de celle qui a lieu à la température ordinaire. Il se dégage de l'azote et il se forme du bromure d'ammonium.

(²) TROOST, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 715.

d'ammoniac en excès, d'iodure d'ammonium ammoniacal, d'un peu d'iodure d'azote et de la trace d'iode restée en excès.

Quand on laisse partir l'ammoniac de cette portion, la petite quantité d'iodure d'azote dissous se décompose en donnant de l'azote et de l'iode libre; le liquide est, en effet, rouge foncé. L'azote recueilli 0,00546 correspond à 0^{gr},1486 d'iode. Or on a trouvé pour l'iode libre un nombre très voisin, 0^{gr},1534; ce petit excès est la trace d'iode dont il est parlé plus haut.

L'iodure d'azote ammoniacal AzI^3 , $3AzH^3$, quand on le maintient à -30° dans le vide, perd 1 molécule de gaz ammoniac, et l'on obtient un corps cristallisé très joli présentant la couleur de la limaille de cuivre jaune.

Sa formule est AzI^3 , $2AzH^3$.

Enfin, ce dernier corps perd à 0° une autre molécule de gaz ammoniac et donne des aiguilles très fines violettes, dont la formule est AzI^3 , AzH^3 .

J'ai fait de nombreuses tentatives pour enlever à ce corps sa dernière molécule d'ammonium; jusqu'ici elles n'ont pas abouti. Le corps AzI^3 , AzH^3 , maintenu dans un appareil où l'on a fait le vide et qui est plongé dans un bain-marie dont on élève très lentement la température, se décompose avec beaucoup de lenteur en gaz ammoniac, azote et iode. A $+20^\circ$ la décomposition devient sensible. La proportion d'ammoniac est d'abord supérieure à celle de l'azote; mais on ne peut empêcher la production de ce dernier. Lorsque la substance est récemment préparée, on peut élever la température jusqu'à $+50^\circ$ sans provoquer d'explosion. Au delà de ce point il se produit une violente détonation.

L'explosion se produit bien avant 50° si le corps est préparé depuis plusieurs jours. Il y a également danger à le manier.

Cette expérience de décomposition sous l'action de la chaleur, si l'on a soin de retirer à l'aide d'une trompe à

mercure les gaz formés; exige quatre ou cinq jours. L'iode se sublime sur les parois froides du tube qui contient la substance.

Le composé $AzI^3, 3AzH^3$, soumis au même traitement dans une atmosphère de gaz ammoniac, est détruit très rapidement. L'iode mis en liberté réagit sur le gaz ammoniac. L'iodure d'ammonium ammoniacal formé dissout l'iodure d'azote, qui se décompose alors très vite.

Action de l'eau. — L'action de l'eau sur l'iodure d'azote est intéressante. Le composé AzI^3, AzH^3 se décompose rapidement dans l'eau quelquefois avec explosion. Il perd son aspect cristallisé et devient noir. La liqueur est alcaline et prend une teinte jaune. De l'azote se dégage même à la lumière diffuse. Des grains d'iodure d'azote, examinés au microscope avec un faible grossissement, se sont montrés recouverts d'une gaine de bulles de gaz.

Enfin on a effectué l'expérience suivante :

Un peu d'iodure d'azote a été enfermé avec une petite quantité d'eau dans un tube de faible diamètre fermé à une extrémité et dont l'autre est rodée intérieurement à l'émeri. Cette dernière peut être fermée à l'aide d'un bouchon rodé et creux soudé à un tube à robinet.

Cet appareil a été mis en communication avec un petit manomètre à mercure et abandonné à lui-même. Le manomètre indique d'abord une augmentation de pression; puis, les jours suivants, la dénivellation a lieu en sens inverse. Au bout de cinq ou six jours elle est de 4^{cm} à 5^{cm}.

L'analyse de l'atmosphère qui surmonte le liquide indique à ce moment qu'il n'y a plus d'oxygène. Le corps AzI^3, AzH^3 se décompose donc dans l'eau en azote, iode et ammoniac. L'iode réagit sur l'ammoniaque libre pour former de l'iodure d'ammonium qui dissout de l'iode libre. Enfin, l'oxygène de l'air intervient pour oxyder l'iode et provoquer la formation d'hypoiodite ou d'iodate d'ammonium.

En résumé, toutes les fois que ce corps se trouve en

présence de substances capables de s'emparer soit de l'iode, soit de l'ammoniac, sa décomposition est très rapide.

On peut placer ici l'explication de la préparation de l'iode pur indiquée par Stas. Ce procédé consiste à laver rapidement l'iodure d'azote avec de l'eau à 50° ou 60°. A cette température il se décompose très vite en azote qui se dégage, ammoniac qui est entraîné par l'eau et iode qui est peu soluble. En opérant ainsi, l'iode n'a pas le temps de réagir sur l'ammoniac pour former de l'iodure d'ammonium qui dissout l'iode libre.

Tensions de dissociation du composé AzI^3 , $3AzH^3$.

$$\begin{array}{rcl} - 29,5 = 76; & - 27 = 88,3; & - 22 = 96,2; \\ - 15 = 147,6; & - 12 = 184,5; & - 3,5 = 215,4; \\ 0 = 309,6; & + 1 = 314,2; & + 5 = 348. \end{array}$$

II. — Action du gaz ammoniac liquéfié sur le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium et le tellure.

Phosphore. — L'action est différente suivant les variétés de phosphore auxquelles on s'adresse.

Le phosphore blanc a été employé en le fondant sous une solution de bichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique. Il était ensuite coulé en petits cylindres assez étroits pour passer dans les étranglements des tubes de verre employés. Ces bâtons de phosphore étaient conservés dans un flacon recouvert de papier noir et rempli complètement de la solution de bichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique.

L'appareil dont je me suis d'abord servi se composait d'un tube de verre assez large dont une extrémité était soudée à un tube à robinet et l'autre effilée pour être facilement fermée à la lampe.

Lorsque l'air était complètement chassé de l'appareil par un courant de gaz ammoniac sec, j'y introduisais un petit fragment de phosphore blanc, lavé rapidement à l'eau

distillée et séché aussi vite que possible avec du papier de soie. Cette opération doit être effectuée en quelques secondes. En maintenant le courant de gaz ammoniac très rapide, je chauffais le tube contenant le phosphore jusqu'à la fusion de ce dernier. Le tube était maintenu dans la lampe à alcool jusqu'à ce que toute trace d'eau eût disparu. Il était ensuite fermé à la lampe. Le poids du phosphore était connu par deux pesées faites avant et après l'introduction de ce corps.

Un fait peut être observé immédiatement : le phosphore peut être distillé dans une atmosphère de gaz ammoniac sans qu'il se manifeste une modification quelconque. Ce résultat a déjà été signalé par Bineau ⁽¹⁾. Le phosphore ne décompose le gaz ammoniac que si l'on fait passer ce gaz mélangé à des vapeurs de phosphore dans un tube chauffé au rouge. Il y a alors dégagement d'azote et de phosphore d'hydrogène (Fourcroy).

Le phosphore blanc a été ainsi abandonné pendant plusieurs jours en contact avec quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquéfié. L'appareil était maintenu dans la glace. Au bout de deux ou trois jours, la liqueur a pris une coloration brune et, après évaporation, laissé un dépôt brun insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool. Il se dissout facilement dans l'acide azotique étendu.

Je n'ai pas constaté de dégagement de gaz pendant toute la durée du contact.

Ce corps brun, s'il ne reste pas de phosphore blanc, ne s'enflamme pas à l'air. Abandonné à l'air humide, il devient, au bout de deux ou trois jours, jaune rougeâtre. Examinés au microscope, certains échantillons ont paru cristallisés.

En présence des résultats obtenus, j'ai modifié la forme de l'appareil. Il est identique avec celui qui est décrit dans

(¹) BINEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXVII, p. 129.

le Chapitre I, sauf qu'il n'est pas muni de robinets. Dans l'une des branches, le phosphore blanc est introduit avec les précautions indiquées plus haut. Après avoir fermé à la lampe les extrémités inférieures, on y fait condenser quelques centimètres cubes de gaz liquide.

Plusieurs échantillons furent ainsi préparés et abandonnés à la température du laboratoire (15°-18°) pendant un mois. La forme de l'appareil permettait de décanter la liqueur d'une branche dans l'autre, de laver le phosphore non dissous et d'y faire redistiller une nouvelle quantité de dissolvant. Au bout d'un mois, l'ammoniac liquide, qui avait bruni très lentement, présentait l'aspect d'une liqueur épaisse et brune.

Cette dissolution de phosphore s'effectue donc avec lenteur. J'opérais, en général, sur 0^{gr}, 4 à 0^{gr}, 5 de phosphore.

L'appareil dans lequel s'effectuait cette expérience était pesé au début et à la fin des essais. Je n'ai pas constaté d'augmentation de poids appréciable.

Cette solubilité du phosphore dans le gaz ammoniac liquide a été signalée en 1872 par Gore ⁽¹⁾ et par MM. Franklin et Krauss ⁽²⁾.

Gore a trouvé que la dissolution était jaune.

« Le phosphore, écrivent MM. Franklin et Krauss, agit sur le gaz ammoniac à 25°, mais beaucoup plus lentement que le soufre. Il se forme une liqueur brune, noire, opaque, qui ne laisse pas déposer de corps solide par refroidissement. »

Ce n'est pas le phosphore blanc qui m'a servi dans les expériences qui seront décrites plus loin. Après quelques essais, j'ai renoncé à son emploi. Il était difficile de le préserver de l'oxydation.

C'est donc exclusivement au phosphore rouge que j'ai

⁽¹⁾ GORE, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXI, p. 140.

⁽²⁾ FRANKLIN et KRAUSS, *American Chemical Journal*, p. 821; décembre 1858.

eu recours. Ce dernier est insoluble dans le gaz ammoniac liquide. Son emploi est donc très commode lorsqu'il est nécessaire de le séparer d'une substance soluble dans ce liquide.

Arsenic. — L'arsenic pur et distillé du commerce a été soumis à de nouvelles distillations, soit dans une atmosphère d'hydrogène, soit dans le vide.

La dernière distillation se faisait dans un long tube, qui portait sur une moitié de sa longueur une série d'étranglements espacés de 0^m,03 à 0^m,04. Ce tube étant placé sur une grille à gaz, je faisais condenser une certaine quantité d'arsenic dans l'ampoule la plus éloignée. Elle était ensuite séparée à la lampe du reste du tube. Il était ainsi facile de préparer à l'arsenic un certain nombre d'ampoules contenant 2^{gr} à 3^{gr} d'arsenic cristallisé pur et brillant.

Les mêmes essais avec le gaz ammoniac liquide furent faits sur l'arsenic ainsi préparé.

L'arsenic ne fut pas attaqué. Il conserva son éclat, la liqueur resta incolore et les pesées après l'évaporation n'indiquèrent pas de variation dans le poids du corps soumis à l'expérience.

Soufre. — Le cas du soufre est intéressant.

Gore (1) signale la solubilité du soufre dans le gaz ammoniac liquide. Il opérait avec un tube de Faraday, dans lequel l'ammoniac était produit en chauffant du chlorure de calcium ammoniacal et était ensuite condensé dans la seconde branche du tube sur la substance à étudier par refroidissement et sous sa propre pression.

Gore avait porté ses essais sur 350 substances. Dans les conclusions de son Mémoire cité plus haut, il ajoute : « Les seuls éléments solubles étaient les métaux alcalins ainsi que l'iode, le soufre et le phosphore. » Il constata en même temps la solubilité d'un grand nombre de sels.

(1) GORE, *loc. cit.*

Seely⁽¹⁾ a observé le même fait.

J'ai repris l'étude de cette action dissolvante du gaz ammoniac liquide. J'ai constaté d'abord qu'à la température et sous la pression ordinaires le soufre n'est pas attaqué, qu'on peut même le distiller dans un courant de gaz ammoniac sans qu'il éprouve la moindre modification. A la température de 14° à 15°, même sous une pression de 5 à 6 atmosphères, il ne se produit pas de réaction.

Le soufre avait été préparé en dissolvant celui qui est vendu pur dans le commerce dans du sulfure de carbone et en laissant évaporer lentement la dissolution.

Les cristaux étaient introduits dans un des tubes décrits plus haut. L'air en avait été chassé par un courant de gaz ammoniac sec. Le soufre était ensuite fondu dans cette atmosphère pour chasser les traces de sulfure de carbone interposé entre les cristaux. Pendant cette fusion aucune réaction ne se manifestait.

L'appareil fermé à la lampe était plongé dans la glace fondante. Sous une pression de 4 à 5 atmosphères, il se produit sur le soufre des gouttelettes de liquide violet foncé. Puis, si l'on condense sur le soufre du gaz ammoniac liquide, la liqueur, d'abord violet très clair, prend une couleur foncée. La solution étendue conserve cet aspect.

Le soufre est très soluble. Un gramme se dissout dans 3^{cc} à 4^{cc} de liquide; la solution est complète au bout de deux heures.

Cette dissolution a été évaporée à différentes températures. Le gaz a pu se dégager pendant que l'appareil était maintenu soit à 0° soit à -36°. Enfin, en le laissant dans un bain d'éther refroidi à -50° par de l'acide carbonique solide, j'ai enlevé l'ammoniac en y faisant le vide avec une trompe à mercure. Quelles que soient les conditions de l'évaporation, les résultats n'ont pas changé.

Dès que la concentration est suffisante, des aiguilles

(1) SEELY, *Ch. N.*, t. XXII, p. 217.

cristallines jaunes apparaissent. Si l'expérience a été amenée au point où l'on puisse retourner l'appareil sans voir apparaître de liquide, la teinte des cristaux est rouge foncé. Si, à ce moment, la température est abaissée, il se rassemble à la partie inférieure un liquide rouge violet laissant à nu des aiguilles jaunes de soufre.

La liqueur violette grimpe facilement le long des parois du tube. Si l'on refroidit brusquement la partie inférieure de l'appareil, le liquide, en se rassemblant au fond, laisse quelquefois au milieu d'aiguilles jaunes des paillettes brillantes. Elles sont beaucoup moins solubles dans le gaz liquide. Elles se produisent surtout lorsque la solution est saturée et ne se dissolvent avec lenteur que vers 0° et sous une pression suffisante.

La pesée faite après l'évaporation complète du gaz liquide indique toujours une légère augmentation de poids de l'appareil. Ce nombre n'est jamais dans un rapport constant avec le poids du soufre mis en expérience.

J'ai pu me rendre compte que ce poids représentait celui du gaz ammoniac enfermé entre les cristaux de soufre. Ils décrépitent, en effet, si on les chauffe légèrement dans le vide. Le poids du gaz recueilli dans ces conditions est égal à l'augmentation de poids observée.

Ces expériences étaient terminées depuis longtemps, lorsque M. Moissan (1) signala à l'Académie des Sciences la solubilité du soufre dans le gaz ammoniac liquide. « A propos du soufre, nous ferons remarquer que ce métalloïde forme avec l'ammoniac liquide une solution de sulfammonium dichroïque rouge foncé. »

Enfin, MM. Franklin et Krauss, dans un Mémoire publié quelques semaines plus tard, Mémoire que j'ai cité plus haut et sur lequel j'aurai l'occasion de revenir, disent : « Le soufre se dissout lentement en donnant une solution

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 690.

d'un vert sale qui, par refroidissement, devient rouge, sans toutefois abandonner de corps solide. La solution est conductrice de l'électricité. »

Sélénium. — L'étude de la solubilité du sélénium dans l'ammoniac liquide a été faite en même temps que celle du soufre.

Le sélénium employé dans ces expériences était purifié de la façon suivante :

Le sélénium du commerce est traité par l'acide nitrique pur étendu. La liqueur acide est évaporée plusieurs fois à sec pour chasser les traces d'acide azotique. Le résidu est ensuite placé dans une capsule de porcelaine qui est recouverte d'un creuset renversé et percé d'un trou et qui est chauffé au bain de sable. L'acide sélénieux se sublime sous forme de magnifiques aiguilles qui sont recueillies. Ces aiguilles sont dissoutes dans l'eau, et dans la liqueur les traces d'acide sulfurique sont précipitées par l'eau de baryte.

Dans cette solution chaude et acidulée par l'acide chlorhydrique, un courant de gaz sulfureux précipite le sélénium sous forme de poudre brune. Il est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée. Après avoir été séché, il est fondu à l'abri de l'air.

Les premiers essais que j'ai faits sur la solubilité du sélénium dans le gaz ammoniac liquide ont été exécutés d'abord dans un tube muni d'un robinet décrit plus haut. Le sélénium a été maintenu dans le gaz liquide, pendant plusieurs jours, à la température de la glace fondante. Aucune attaque sensible ne fut constatée. La pesée faite après l'évaporation n'indiquait pas d'augmentation de poids.

Les premiers essais furent repris en se servant d'un appareil ayant la forme d'un H. Dans une expérience où la liqueur avait légèrement bruni, le liquide a été décanté dans la seconde branche, puis redistillé dans la première.

Le liquide ainsi remis en contact avec le sélénium resta complètement incolore. Quant au sélénium il n'avait perdu, au bout de trois ou quatre jours, que quelques milligrammes.

Quelque temps après la publication de ces résultats, MM. Franklin et Krauss firent paraître le Mémoire que j'ai cité plus haut. Ils ont déterminé qualitativement la solubilité de 500 substances dans le gaz ammoniac liquide. Ces substances sont classées en corps extrêmement solubles, très solubles, assez solubles, peu solubles, très peu solubles et insolubles.

L'ammoniac liquide dont ils se sont servis provient du commerce. C'est celui qu'on emploie dans la fabrication de la glace.

L'ammoniac nécessaire aux expériences était amené à l'intérieur d'un tube de Dewar, et c'est dans cette réserve qu'ils puisaient au moyen d'une petite pipette deux à trois centimètres cubes qu'ils transportaient dans un tube de verre mince. La substance soumise aux essais était introduite par petites portions, sous forme de poudre, si le corps était solide. On notait alors l'action de l'ammoniac liquide.

MM. Franklin et Krauss comprennent le sélénium parmi les substances solubles à cette température.

Ils ont opéré ensuite à une température éloignée du point d'ébullition du dissolvant sous la pression atmosphérique.

Un tube de verre suffisamment résistant pour supporter une pression assez considérable était placé dans un bain d'ammoniac liquide. Ils y introduisaient une petite quantité de la substance à essayer, puis quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquide. On fermait ce tube à la lampe, tout en le maintenant dans ce bain, puis on l'abandonnait à la température du laboratoire, c'est-à-dire vers 25°.

Voici la conclusion que MM. Franklin et Klauss tirent de leurs expériences :

« Le sélénium se dissout très lentement en donnant une solution qui rappelle celle du soufre. »

Ces expérimentateurs n'indiquent pas s'ils ont desséché le gaz liquide qu'ils achètent dans le commerce, ni s'ils ont purifié le sélénium soumis à ces essais.

Quoi qu'il en soit, en opérant avec du gaz ammoniac pur et anhydre et en y introduisant du sélénium par le procédé donné plus haut, je n'ai pas constaté de solubilité même en faisant varier la température depuis -30° jusqu'à $+10^{\circ}$.

J'ai opéré aussi avec du gaz ammoniac liquide acheté dans le commerce, mais desséché par un contact prolongé avec de la soude fondue. Dans ces conditions aucune solubilité n'a pu être constatée même à la température ordinaire.

Je conserve au laboratoire depuis plus d'un an quelques centimètres cubes de gaz ammoniac liquide, dans un tube scellé, en contact avec quelques morceaux de sélénium pur. Le liquide n'a pas bruni.

Dans une ou deux expériences où j'ai pu constater une légère coloration, je ne pourrais affirmer que le sélénium ait été complètement desséché.

Ce désaccord entre les résultats de MM. Franklin et Krauss et les précédents vient probablement de ce qu'ils n'ont pas opéré avec du sélénium suffisamment purifié et du gaz liquide absolument anhydre. Il n'y a rien d'étonnant qu'avec le sélénium du commerce ils obtiennent une solution rappelant celle du soufre.

Il était nécessaire d'insister sur ce point. On verra, à propos de l'action du sélénium sur les ammoniums alcalins, combien il était important de connaître la solubilité de ce métalloïde.

Tellure. — Le tellure est complètement insoluble dans

le gaz ammoniac liquide. Les essais ont été faits dans les mêmes conditions que dans le cas du sélénium.

Ce résultat confirme ceux que donnent tous ceux qui ont étudié cette question.

CHAPITRE III.

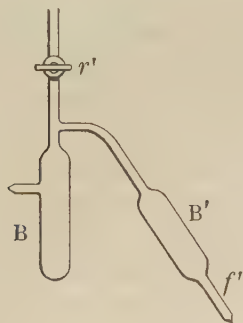
ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR L'IODURE D'AZOTE.

Il était intéressant, pour compléter l'étude des propriétés de l'iodure d'azote, de rechercher les résultats auxquels il conduit en réagissant sur les ammoniums alcalins. On se trouve ici en présence de la difficulté provenant du danger qu'offrent les manipulations de ce corps explosif.

Afin de ne pas être obligé de retirer cette substance de l'appareil dans lequel elle est préparée, on a adopté le dispositif suivant :

Au tube B' de l'appareil ATB, décrit dans le Chap. I, était soudée une petite branche B' . Elle était fermée à la lampe avant la préparation de l'iodure d'azote. Ce dernier corps était obtenu, comme il est indiqué plus haut, dans la branche B; puis la partie A était séparée du reste de

Fig. 3.



l'appareil. Ainsi modifié, il présentait la forme indiquée par la *fig.* 3.

Marche d'une expérience. — L'appareil Br'B' étant mis en communication avec la source de gaz ammoniac, la partie effilée de B' est coupée et fermée par un petit bouchon de liège. Puis le métal alcalin est introduit en B'. Deux pesées avant et après cette opération donnent le poids du métal mis en expérience. Après avoir mastiqué le tube r' sur le tube de plomb, on ferme à la lampe en f' et l'on fait condenser un peu de gaz ammoniac liquéfié dans les deux branches B et B'.

En B' on a ainsi une dissolution étendue d'ammonium alcalin que l'on fait couler par petites portions en B en inclinant légèrement l'appareil. Au fur et à mesure que ce liquide bleu arrive au contact de l'iodure d'azote ammoniacal, il se décolore. On constate en même temps un dégagement de gaz assez rapide.

On effectue la décantation de la dissolution d'ammonium alcalin tant qu'il reste de l'iodure d'azote à décomposer. Il est facile de suivre la marche de cette réaction et de n'introduire en B que la quantité d'ammonium alcalin nécessaire, car une trace de métal en excès colore le liquide en bleu clair.

Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à mercure. Lorsque l'iodure d'azote est complètement décomposé, on ouvre le robinet du tube à dégagement pour laisser le liquide s'évaporer, l'appareil étant maintenu à la température ordinaire.

L'expérience étant terminée, on a en B' les cristaux du métal alcalin non employé et en B une masse blanche amorphe.

La branche B' est séparée de la branche B et les deux fragments de l'appareil sont pesés ensemble.

Analyse du résidu. — La branche B est mise en communication avec une trompe à mercure. On recueille ainsi le gaz ammoniac qui a pu être absorbé par la substance.

L'iodure alcalin, qui constitue la masse blanche amorphe contenue dans B, peut être ensuite facilement dosé.

Le métal alcalin, conservé en B', est également bien déterminé. Le poids d'iodure d'azote, soumis à l'action de l'ammonium, est calculé d'après le poids d'iode mis en expérience et l'analyse du liquide décanté dans la branche A au moment de sa préparation.

Enfin l'analyse des gaz recueillis pendant la préparation indique la présence de l'azote mélangé à quelques centimètres cubes d'hydrogène.

Le dégagement d'hydrogène a attiré particulièrement mon attention.

En recueillant séparément le gaz dégagé à différentes époques de l'expérience et en analysant ces différents mélanges, on a constaté que l'hydrogène et l'azote n'étaient jamais dans un rapport constant. Ce rapport dépendait de la rapidité avec laquelle la réaction était conduite. L'hydrogène recueilli ne provenait donc pas de la décomposition de l'iodure d'azote.

Par une expérience directe, on s'est assuré de plus que l'iodure alcalin n'avait pas d'action sur le sodammonium et le potassammonium et qu'il n'existait pas dans ce cas de réaction analogue à celle que M. Joannis ⁽¹⁾ a indiquée au sujet du chlorure de sodium et du sodammonium. Ces deux composés réagissent l'un sur l'autre en donnant naissance à un corps peu stable, le chlorure de disodammonium $Az^2H^2Na^2Cl$, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène.

Enfin le dégagement d'hydrogène est un peu plus considérable avec le potassammonium qu'avec le sodammonium.

L'hydrogène provient donc de la décomposition spontanée des ammoniums alcalins en amidure et hydrogène.

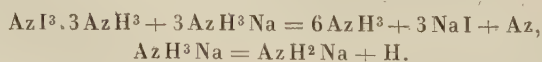
(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 392.

Les iodures alcalins sont très solubles dans le gaz ammoniac liquéfié. Des expériences directes faites avec de l'iodure de potassium et de l'iodure de sodium ont montré que l'iodure de sodium seul retenait du gaz ammoniac à la température ordinaire sans toutefois former avec ce dernier de combinaison définie. L'iodure de sodium est déliquescent à une température peu élevée dans une atmosphère d'ammoniac.

Voici les détails d'une expérience :

	cc	gr
Sodium mis en expérience.....	"	0,454
Sodium combiné à l'état d'iodure.....	"	0,115
Sodium en excès.....	"	0,329
Iodure d'azote calculé en $AzI^3, 3AzH^3$	"	0,7305
Iode correspondant.....	"	0,624
Azote correspondant.....	"	0,0229
Azote dégagé.....	18,55	0,0233
Hydrogène dégagé.....	5,45	"
Augmentation de poids de l'appareil après la réaction.....	"	0,380
Poids d'ammoniac absorbé par l'iodure de sodium.....	"	0,372
Iode combiné à l'état d'iodure de sodium.....	"	0,640
Amidure de sodium calculé d'après le volume d'hydrogène dégagé.....	"	0,019
Poids de sodium correspondant.....	"	0,0112

Il résulte de ces analyses que les réactions précédentes peuvent être représentées par les formules



Dans le cas du potassammonium, l'augmentation de poids de l'appareil fermé à la température ordinaire est très faible. Elle correspond à peu près à la formation de l'amidure alcalin.

Enfin dans une expérience où la quantité d'ammonium alcalin n'était pas suffisante pour décomposer tout l'iodure d'azote, on a pu observer que ce dernier se décompose

très rapidement dans une solution ammoniacale d'iodeur alcalin. La liqueur devient de plus en plus rouge par suite de la mise en liberté d'iode, et de l'azote se dégage.

CHAPITRE IV.

ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM SUR LE PHOSPHORE ROUGE.

Historique. — Dans l'exposé des essais de préparation des phosphures alcalins, il n'est pas nécessaire de séparer le potassium du sodium. Les méthodes qui ont été employées pour l'un ont également servi pour l'autre. Le plus souvent il faudrait répéter mot pour mot pour le potassium ce qui a été dit au sujet du sodium.

Bunsen ⁽¹⁾ a constaté qu'en décomposant, dans un tube à essais, un composé du phosphore, un phosphate par exemple, par du sodium en morceaux, il y avait formation de phosphure alcalin. Il reconnaissait sa présence par le dégagement d'hydrogène provoqué par l'action de l'eau sur la masse.

Gay-Lussac et Thénard chauffent du potassium dans une atmosphère de phosphure d'hydrogène. Le potassium se combine au phosphore de ce composé.

Ils ont également essayé d'attaquer l'acide phosphorique par le potassium. Ils ont obtenu une masse rouge qui, traitée par l'eau, donnait du phosphure d'hydrogène. Cette masse était un mélange de phosphure et de phosphate de potassium.

Enfin les chimistes ont cherché à combiner directement les métaux alcalins au phosphore. Cette méthode n'a pas été couronnée de succès.

H. Rose ⁽²⁾ chauffe du potassium avec du phosphore

⁽¹⁾ BUNSEN, *Ann. Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 292.

⁽²⁾ H. ROSE, *Poggend.*, t. XII, p. 547.

dans un courant d'hydrogène jusqu'à l'incandescence et la vaporisation du phosphore en excès.

Gay-Lussac et Thénard avaient obtenu un composé brun chocolat sans éclat métallique. H. Rose, au contraire, prépare une masse rouge cuivre cristallisée présentant l'éclat métallique.

Comme il est nécessaire de chercher à combiner ces deux éléments à l'abri de l'air, on a eu recours à d'autres milieux qu'une atmosphère de gaz exempt d'oxygène:

Magnus ⁽¹⁾ a produit l'union directe du phosphore et du potassium sous une couche d'huile de naphte. Quand on ajoute le phosphore au potassium déjà fondu sous le pétrole, l'huile se met à bouillir fortement. Après refroidissement on trouve une masse jaune foncé et boursoufflée. Ce corps n'est pas pur. Traité par l'eau, il donne un dépôt de charbon mélangé de phosphure d'hydrogène solide, même quand on emploie du pétrole rectifié plusieurs fois et du métal alcalin exempt de charbon.

Berlé ⁽²⁾ fait cette combinaison du phosphore et du sodium sous l'huile de pétrole à 120°. Il laisse cristalliser par refroidissement et enlève l'excès de phosphore au moyen du sulfure de carbone. Il se forme ainsi une masse noire très grenue.

Vigier ⁽³⁾, qui a appliqué ce procédé à la préparation des phosphures des deux métaux alcalins, prépare de cette façon une masse noire stable dans l'air sec, décomposée par l'humidité.

Enfin, récemment, M. Granger ⁽⁴⁾ a préparé un grand nombre de phosphures métalliques en faisant agir la vapeur de phosphore sur les métaux. Il a cherché à appliquer

⁽¹⁾ MAGNUS, *P. A.*, t. XVII, p. 527.

⁽²⁾ BERLÉ, *Journ. pr. Chimie*, t. LXVI-LXXIII; *J. B.*, t. DXC; 1855.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. VII, 1861; *J.*, t. CXVII, 1861.

⁽⁴⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XIV, p. 34.

aux métaux alcalins cette méthode qui lui a réussi dans un grand nombre de cas. Mais il s'est heurté aux difficultés exposées dans l'Introduction, difficultés qu'on rencontre très souvent dans l'action directe des éléments sur les métaux alcalins.

M. Granger obtient un phosphure de potassium sous forme de masse brune boursouflée en chauffant le potassium dans la vapeur de phosphore au sein d'une atmosphère d'hydrogène. La réaction, qui s'effectue à 300° , laisse, si l'on maintient cette température, du potassium non altéré, protégé par la couche de phosphure formé. Si l'on porte la température à 600° , tout le potassium est attaqué; mais à ce moment le phosphure alcalin commence à se décomposer. Aussi ce corps volatilisé est-il toujours mélangé de phosphore rouge.

En chauffant le potassium avec le phosphure de mercure, M. Granger n'est pas arrivé à de meilleurs résultats.

Il a essayé alors de tourner la difficulté. Au lieu d'attendre que tout le métal soit attaqué, il conduisait l'action du phosphore de façon qu'il restât un excès de potassium, espérant, par une distillation dans le vide, séparer le métal du phosphore. Malheureusement le phosphore s'est dégagé avant que le métal ait commencé à distiller.

M. Granger a constaté également que l'action du potassium sur une solution de phosphore dans le sulfure de carbone ne donne rien.

Ce qui vient d'être exposé peut être répété pour le sodium. Tels sont les essais qui furent faits pour préparer les phosphures alcalins.

Je vais exposer les résultats auxquels j'ai été conduit en employant l'action du phosphore sur les ammoniums alcalins en dissolution dans le gaz ammoniac liquide. Dans un Chapitre précédent ont été données les raisons qui font choisir le phosphore rouge.

Les essais ont été limités aux deux cas où l'un des élé-

ments en présence, le phosphore rouge ou le métal alcalin, est en grand excès par rapport à l'autre.

I. — Action des ammoniums alcalins sur le phosphore en excès.

Dans le Chapitre relatif aux dispositifs, j'ai indiqué le procédé qui donne du gaz ammoniac pur et sec. On y a vu également qu'on pouvait amener dans le condenseur plein de soude fondu un certain volume de gaz liquéfié. En ouvrant légèrement l'un des robinets du condenseur, on balaie complètement l'air contenu dans les tubes abducteurs et les tubes de plomb.

Marche d'une expérience. — L'appareil ATB séché par un courant d'air sec et chaud est fixé sur un support. Les extrémités *e* et *f* sont fermées par deux petits bouchons bien secs. Au moyen d'un petit tube de caoutchouc, on le met provisoirement en communication avec la source d'ammoniac on chasse l'air de cet appareil par un courant de gaz, tout en le chauffant légèrement avec une lampe à alcool. Lorsqu'il est revenu à la température ordinaire, on replace les bouchons en *e* et *f* et l'on ferme les robinets *r* et *r'* (voir *fig.* 2, p. 11).

L'appareil est alors porté ainsi plein de gaz ammoniac à la pression normale sur le plateau d'une balance. On en fait la tare.

Après cette pesée, on le replace sur son support et on le met de nouveau en communication avec la source de gaz ammoniac. On enlève le bouchon *e* et l'on introduit dans la branche A les morceaux de phosphore; car on emploie le phosphore rouge en morceaux et non en poudre. La petite quantité de phosphore blanc que peut contenir encore ce phosphore rouge ne modifie pas la marche générale de l'expérience. Il est préalablement lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus acide. Il est essuyé et séché dans un courant de gaz ammoniac.

Une nouvelle pesée de l'appareil clos donne le poids de phosphore mis en réaction.

Après cette seconde pesée l'appareil est replacé sur son support et mis en communication avec la source de gaz ammoniac. Tout en maintenant le courant de gaz ammoniac, on introduit le métal alcalin dans la branche A, où se trouve déjà le phosphore.

Pour cela le métal alcalin, préalablement purifié par distillation, était fondu dans un petit tube au milieu d'une atmosphère d'hydrogène sec purifié par son passage sur de la tournure de cuivre chauffée. L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes remplis de potasse fondue et d'anhydride phosphorique. Le métal alcalin est aspiré dans un petit tube effilé, et cette faible quantité est ensuite, pendant qu'elle est encore liquide, introduite dans la branche A par la pointe effilée *e*. Ceci se fait en soufflant avec précaution dans le tube où le métal a été aspiré.

Il faut avoir soin de ne pas chauffer le métal trop au delà de son point de fusion, parce que le potassium, par exemple, à cette température attaque le verre. Il doit être également introduit absolument exempt d'oxyde. Cette opération assez délicate réussit très bien lorsqu'on en a pris l'habitude.

Après l'introduction du métal alcalin, on referme *e* avec son bouchon, on tourne le robinet *r* et l'on enlève le petit tube de caoutchouc. L'appareil, reporté sur le plateau de la balance, est soumis à une nouvelle pesée. L'augmentation de poids donne le poids du métal alcalin introduit en A.

Cette quantité déterminée, on replace l'appareil sur son support et l'on mastique le tube à robinet *r* d'une façon définitive sur le tube de plomb qui communique avec la petite branche du manomètre.

Le robinet *r* étant ouvert, on ferme à la lampe les deux

extrémités effilées *e* et *f*. Les deux fragments de verre provenant la fusion de *e* et *f*, ainsi que les deux petits bouchons de liège qui ont servi aux pesées, sont portés sur le plateau de la balance. Le poids de ces objets est déterminé et retranché du poids total. Ce nombre ne figure plus dans les pesées ultérieures.

On rétablit la communication avec le réservoir de gaz liquide et la branche A plongée dans un mélange de glace et de sel. L'ammonium alcalin se forme et se dissout dans l'excès d'ammoniac liquide. Lorsque tout le métal alcalin a disparu, on a dans le tube un liquide mordoré, si la solution de l'ammonium alcalin est saturée, ou un liquide bleu indigo foncé si la solution est plus étendue avec des reflets plus ou moins métalliques selon la concentration.

Le phosphore rouge, sans action sur le métal solide à la température ordinaire, réagit au contraire sur cette dissolution. La liqueur d'abord mordorée devient lentement verdâtre. Au sein du liquide se forment des masses jaunes qui restent en suspension et se collent aux parois du tube. En refroidissant le tube B et en chauffant avec la main la branche A, on provoque l'ébullition du liquide pour en agiter les différentes couches. Au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures, suivant le poids des éléments mis en présence, la liqueur a pris une teinte rouge foncé qui rappelle celle du brome. Elle est parfaitement limpide et, si la concentration n'est pas trop grande, elle permet d'apercevoir au fond du tube les morceaux de phosphore non attaqués.

Pendant cette réaction et surtout au début, il se dégage de l'hydrogène. On s'en aperçoit par l'augmentation de pression qu'indique le manomètre à air comprimé. On ouvre légèrement le robinet du tube à dégagement soudé sur la petite branche de ce manomètre, et l'on fait sortir les gaz bulle à bulle. On les recueille dans une éprouvette placée sur une petite cuve à mercure et contenant une di-

zaine de centimètres cubes d'eau. Le gaz ammoniac est absorbé et l'hydrogène se rassemble à la partie supérieure de l'éprouvette. En ouvrant de temps en temps on recueille ainsi l'hydrogène qui provient de la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin en hydrogène et amidure. Cette propriété, signalée par M. Joannis, a été indiquée dans l'Introduction en même temps que les autres propriétés des ammoniums alcalins



A une molécule d'hydrogène correspond une molécule d'ammonium décomposé. De la quantité d'hydrogène qui se dégage pendant la préparation on déduit le poids de sodammonium transformé en amidure. Ce volume d'hydrogène toujours très faible varie d'une expérience à l'autre. Il est compris en général entre 15 et 25^{cc}. Le dégagement est surtout abondant au début de l'expérience.

Après plusieurs jours de repos, l'appareil étant maintenu dans la glace fondante, on fait passer le liquide rouge, en inclinant l'appareil, du tube A dans le tube B, à travers le tampon de coton de verre, qui retient le phosphore non attaqué. Ce résidu est lavé par des distillations répétées d'ammoniac liquéfié.

Ces lavages s'exécutent en condensant l'ammoniac liquide dans la branche A, où se trouvent les morceaux de phosphore non combiné et en faisant repasser ce liquide en A. On continue ces opérations jusqu'à ce que le gaz liquide en contact avec le phosphore reste incolore.

La branche B étant maintenue à 0°, on laisse dégager peu à peu l'ammoniac. Le liquide rouge en s'évaporant abandonne une masse amorphe rouge orangé. Le robinet du tube à dégagement reste ouvert jusqu'à ce que la matière maintenue à 0° ne laisse plus dégager une seule bulle de gaz pendant une heure ou deux.

Les deux branches A et B sont séparées à la lampe. On

s'arrange de façon à isoler complètement la partie du tube T où se trouve le tampon de coton de verre filé.

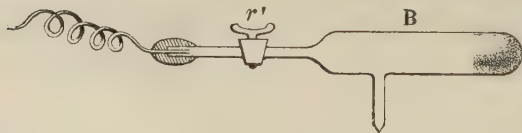
Le robinet *r* étant fermé, on enlève le mastic qui réunit cette branche au tube de plomb. Le mastic adhérent à l'appareil est dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, et les trois parties de l'appareil bien lavées à l'eau distillée et séchées sont portées sur le plateau de la balance.

On constate une augmentation de poids.

La branche A est ensuite pesée seule, puis ouverte. Les morceaux de phosphore qu'elle contient sont traités par l'acide azotique étendu et transformés en acide phosphorique. Dans cette liqueur le phosphore est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium. Une nouvelle pesée du tube A vide fournit le poids de la matière laissée dans cette branche.

Le tube B est mis en communication avec une trompe Schlœsing et plongé dans un bain d'huile dont on élève

Fig. 4.



peu à peu la température. Un courant d'eau froide refroidit le masticage et l'empêche de fondre.

Sans faire le vide on recueille d'abord le gaz qui se dégage sous la cuve à mercure de la trompe. C'est du gaz ammoniac. Vers 180° on ne voit presque plus de bulles apparaître. On élève un peu la température et l'on fait le vide. Le robinet *r* étant fermé, on détache le tube B. Après l'avoir débarrassé du mastic, on le pèse. La différence de poids observée représente le poids du gaz ammoniac dégagé. Ce nombre est fourni d'autre part par le dosage du gaz recueilli.

Le corps, qui était obtenu rouge orangé, devient après cette opération, rouge plus clair.

En présence de traces d'humidité il devient couleur chocolat. A l'air humide il se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse est projetée de tous côtés en donnant des étincelles et en produisant du phosphure d'hydrogène qui s'enflamme spontanément avec formation de fumées blanches d'anhydride phosphorique. En même temps elle abandonne un résidu brun qui devient bientôt jaune orangé.

Le phosphure alcalin ainsi préparé n'est pas maniable à l'air. De plus, il n'est pas facile de le détacher du tube dans lequel il est enfermé.

Pour en faire l'analyse on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui le décompose avec production d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène. Ces gaz sont recueillis sur la cuve à mercure et analysés. Mais cette réaction dégage une chaleur énorme. Elle exige beaucoup de précautions pour éviter les pertes de matière et les explosions. Voici le dispositif qui a été adopté.

Une chambre en verre C, d'une capacité de 20^{cc} environ, munie d'un robinet en verre tenant bien le vide, est soudée

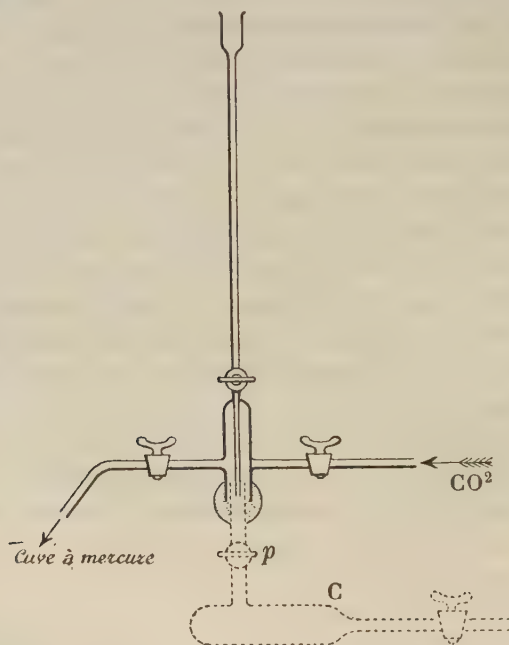
Fig. 5.



au tube de la branche B qui contient le phosphure alcalin. Le robinet *r* étant fermé, on fait le vide dans la chambre C et l'on ferme *p*.

Il s'agit maintenant d'introduire le réactif. Cette opération s'effectue au moyen de l'appareil suivant. Il se compose d'un tube à entonnoir T, de 50^{cm} de hauteur et 0^{cm},5 de diamètre, muni d'un petit robinet. A 4^{cm} de ce

Fig. 6.



dernier le tube T est effilé de façon à n'avoir plus que 1^{mm} de diamètre. Il est soudé, un peu au-dessus de sa partie rétrécie, à l'intérieur d'un tube plus large sur lequel sont soudés dans le prolongement l'un de l'autre deux tubes à robinet. L'un N communique avec un appareil à gaz carbonique, l'autre L va déboucher sous la cuve à mercure.

La branche B, munie de sa chambre C où le vide a été

produit, après avoir été pesée est mastiquée en M de telle façon que le tube effilé *i* pénètre un peu dans le tube à robinet *p*. Puis, ouvrant L et N, on chasse l'air, qui reste enfermé dans l'appareil par un courant de gaz carbonique.

Le tube T étant rempli d'acide chlorhydrique étendu, on ferme le robinet N et en ouvrant légèrement le robinet K on fait écouler quelques centimètres cubes du réactif en M. Puis, ouvrant avec précaution le robinet *p*, on fait entrer le liquide dans la chambre C. En répétant plusieurs fois cette opération on achève de remplir cette chambre. Enfin en ouvrant le robinet *r'* et inclinant un peu l'appareil on fait entrer l'eau acidulée en B. La réaction est très vive, mais les gaz formés repoussent le liquide en C et se dégagent sur la cuve à mercure. On laisse la température de B s'abaisser un peu et l'on fait pénétrer une nouvelle quantité de réactif; et ainsi de suite jusqu'à ce que la substance soit entièrement décomposée. Lorsque cette décomposition est terminée, on balaie l'espace NML par un courant de gaz carbonique.

Cette disposition a été employée dans le cours de ce travail toutes les fois qu'on a eu à faire réagir un liquide quelconque sur une substance altérable à l'air ou qu'on ne pouvait détacher du tube dans lequel elle s'était formée.

On a vu plus haut que le corps rouge contenu dans B dégagait, sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, du phosphore d'hydrogène et de l'hydrogène. Cette réaction produit de plus dans la liqueur un corps jaune orangé qui se forme en très grande quantité. De l'acide azotique ajouté à ce mélange dissout complètement ce corps jaune en dégageant des vapeurs rutilantes.

La liqueur limpide obtenue était évaporée plusieurs fois et reprise par l'acide azotique étendu. Le résidu était enfin dissous dans l'eau.

Dans un volume déterminé de cette solution le phosphore

était dosé à l'état de phosphate de bismuth, et le sodium à l'état de sulfate dans la liqueur filtrée débarrassée du nitrate de bismuth en excès par un courant d'hydrogène sulfuré.

Un certain nombre d'expériences furent faites pour déterminer la composition du corps jaune provenant de la décomposition du phosphure par l'acide chlorhydrique.

Cette substance filtrée sur un tampon de coton de verre était lavée rapidement à l'eau, puis introduite dans des nacelles de porcelaine. Ces dernières étaient introduites avec de l'anhydride phosphorique et de la soude fondue dans un tube de verre qui communiquait avec une trompe à mercure. On chauffait ainsi ces nacelles à 100° et dans le vide.

Un poids déterminé de cette substance bien desséchée, placé dans un petit tube de verre, était introduit au fond d'un long tube en verre de Bohême, fermé à l'une de ses extrémités. Un tampon de coton de verre séparait ce petit tube d'une longue colonne de cuivre réduite. Le long tube de verre communiquait par son extrémité ouverte avec une trompe de Schlœsing qui permettait de recueillir les gaz obtenus en y faisant le vide.

On chauffait le tube ainsi préparé au moyen d'une grille à gaz après y avoir fait le vide. La colonne de cuivre étant portée au rouge sombre, on décomposait la substance par la chaleur en élevant peu à peu la température de la portion du tube où elle était placée (M. Amat).

Une des expériences a porté sur $0^{\text{gr}},238$ de matière. Le gaz recueilli était formé uniquement de $40^{\text{cc}},32$ d'hydrogène. Le corps jaune contenait donc en poids $1^{\text{gr}},552$ pour 100 d'hydrogène.

Cette combinaison était donc du phosphure d'hydrogène solide. Théoriquement l'expérience précédente aurait dû fournir $41^{\text{cc}},5$ d'hydrogène, c'est-à-dire en poids $1,59$

pour 100. Il faut se rappeler que le phosphore d'hydrogène solide se décompose lentement en hydrogène et phosphore rouge. Du reste, le corps rouge orangé obtenu devenait avec le temps de plus en plus rouge.

Voici quelques résultats d'une expérience sur l'action du phosphore rouge en excès sur le sodammonium.

	En milliatomes.	
Poids de phosphore rouge mis en expérience.....	3 ^{gr} ,1255	100,822
Poids du sodium.....	0 ^{gr} ,7255	31,543
Augmentation de poids de l'appareil pendant l'expérience.....	1 ^{gr} ,5965	
Hydrogène dégagé pendant la préparation.....	21 ^{cc} ,10	
Amidure correspondant.....		1,902
Phosphore en excès.....	0 ^{gr} ,340	10,967
Perte de poids de la branche B chauffée à 200° au bain d'huile.....	1 ^{gr} ,564	
Poids du corps rouge contenu dans la branche B.....	3 ^{gr} ,544	
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant l'action de l'acide chlorhydrique étendu.....		7,267

Analyse du résidu :

Poids du phosphore.....	82,852
» du sodium.....	29,641

Tous ces nombres conduisent à la composition donnée dans le Tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.
P.....	80,18	79,13
Na.....	19,82	19,34
	100,00	98,47

La formule du corps rouge orangé obtenu après l'évaporation de l'ammoniac liquide est donc $P^3Na, 3AzH^3$.

Sous l'action de la chaleur il perd les 3 molécules d'ammoniac combiné pour donner le phosphure rouge, dont la formule correspond à P^3Na .

La composition de ce corps peut être rapprochée du sel de sodium Az^3Na correspondant à l'acide azothydrique.

Ce corps, traité par l'eau, donne une poudre brune, qui devient peu à peu jaune, qui n'est autre chose que du phosphure d'hydrogène solide. Il se dégage en même temps de l'hydrogène et de l'hydrogène phosphoré. La liqueur contient de l'hypophosphite de sodium.

Sous l'action de la chaleur ce phosphure alcalin perd, à partir de 350° , une grande partie de son phosphore.

Potassammonium. — La marche d'une expérience est la même que dans le cas précédent. L'analyse est calquée sur celle qui vient d'être décrite.

On obtient aussi un liquide rouge qui laisse après évaporation un corps rouge foncé qui, sous l'action de la chaleur, donne un dégagement de gaz ammoniac. La perte de poids observée pendant cette opération est sensiblement égale à l'augmentation de poids de l'appareil après sa préparation diminuée de celui de AzH^2 correspondant à l'amidure formé. Cette correction est en général assez faible.

Cependant, dans le cas présent, l'amidure de potassium, soluble dans l'ammoniac liquide, est entraîné avec le phosphure et ne peut en être séparé.

Les propriétés physiques et chimiques de ce composé sont identiques avec celles du phosphure de sodium correspondant. Il en diffère en ce qu'il contient une proportion plus grande de phosphore. Sa formule correspond en effet à P^5K . Il absorbe 3 molécules de gaz ammoniac. Le liquide rouge obtenu dans l'action du potassammonium sur le phosphore rouge en excès est donc une dissolution du corps $P^5K, 3AzH^3$.

Voici quelques résultats d'une expérience :

	En milliatomes.	
Poids du phosphore rouge mis en expérience.....	2 ^{gr} ,165	
Poids du potassium.....	0 ^{gr} ,515	
Augmentation de poids.....	1 ^{gr} ,089	
Hydrogène dégagé pendant la préparation.....	25 ^{cc} ,01	
Amidure de potassium correspondant..	1 ^{cc} ,123	2,252
Phosphore en excès.....	0 ^{gr} ,472	15,252
Perte de poids de la branche B soumise à l'action de la chaleur.....	0 ^{gr} ,927	
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant l'attaque par l'acide chlorhydrique du corps rouge.....		5,239
Poids du corps rouge + amidure contenu dans la branche B.....	2 ^{gr} ,263	

Analyse du résidu, dont on retranche le poids de AzH^2K calculé :

Phosphore.....	50,631
Potassium.....	13,098

Tous ces résultats conduisent à la composition donnée dans le Tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.	
P....	79,89	80,95	Rem. 13,098 — 2,252 = 10,846
K....	20,10	19,78	
	<u>99,99</u>	<u>100,73</u>	

Action des ammoniums alcalins en excès sur le phosphore rouge.

Sodium. — La marche d'une expérience est à peu près la même que celle qu'on a suivie dans le cas où le métal-loïde est en excès. Le sodium et le phosphore sont introduits dans la branche A et pesés. On détermine le poids de l'appareil plein d'ammoniac au début de l'expérience.

Le phosphore est introduit sous la forme de petits grains de façon à rendre l'attaque plus rapide.

Dès que le sodammonium est formé, il entre en réaction avec le phosphore. La liqueur d'abord mordorée devient lentement plus bleue, puis verdâtre. Des cristaux blancs brillants apparaissent sur les parois du tube. Au sein de la liqueur on perçoit nettement la formation d'un corps jaune serin. Il se produit également des masses d'un rouge orangé, surtout à la partie inférieure du tube. Mais en provoquant de temps en temps l'ébullition de la liqueur on finit, en général, par les faire disparaître.

Lorsque tout le phosphore est entré en combinaison, la liqueur est bleu indigo clair ou verdâtre, suivant la proportion de sodammonium en excès. Cette préparation dure, en général, sept à huit heures. Pendant ce temps, on recueille, par le procédé déjà indiqué, sous la cuve à mercure, un certain volume d'hydrogène; on n'en obtient qu'une très petite quantité par rapport aux poids des éléments mis en présence.

On décante alors la liqueur de A en B à travers le tampon de coton de verre. Le sodammonium passe en grande partie le premier, entraînant avec lui un peu de corps jaune. Le lavage de A est effectué comme on l'a indiqué dans les préparations précédentes. L'ammoniac liquide condensé en A conserve, même après plusieurs décantations, une teinte jaune verdâtre; lorsqu'il n'y a plus de sodammonium en A, il est jaune serin. Il baigne alors des cristaux qui paraissent jaunes. Le liquide prend une coloration jaune au contact de ce corps; cette coloration est d'autant plus longue à se former que les lavages durent depuis plus longtemps.

L'appareil étant maintenu à 0°, l'évaporation du liquide s'effectue. Le sodammonium contenu en B se dissocie en abandonnant des cristaux brillants de sodium qui se détachent nettement sur le dépôt jaune qui couvre les

parois du tube. En A reste une poudre cristalline jaune.

Après l'évaporation complète à 0° , les deux branches A et B sont séparées à la lampe, les robinets sont fermés et les deux parties de l'appareil sont portées sur le plateau d'une balance. On note l'augmentation de poids acquise.

On fait le vide dans les deux branches, tout en les maintenant au bain-marie à une température voisine de 100° . On ne recueille que du gaz ammoniac; on trouve parfois quelques centimètres cubes d'hydrogène.

L'appareil, qui a été pesé avant cette opération, est pesé de nouveau. Cette nouvelle pesée indique une perte de poids qui est toujours inférieure au nombre qu'on a trouvé pour l'augmentation du poids de l'appareil après la préparation. Le corps retient donc de l'ammoniac.

Après cette première partie de l'expérience on avait donc en B une masse jaune et du sodium brillant et cristallisé, et en A une poudre jaune cristalline.

Si l'on traite B par de l'eau froide, on a un dégagement de gaz sans résidu solide. Ces gaz sont de l'hydrogène et du phosphore d'hydrogène. Enfin l'analyse des cristaux jaunes contenus en A ne donnait pas de résultats concordants; mais, en attribuant l'hydrogène recueilli dans l'action de l'eau sur la branche B à l'action du sodium seul sur ce réactif, on constatait que le poids du sodium combiné déduit du calcul fait avec cette hypothèse serait sensiblement en atomes avec le phosphore introduit dans le rapport de 3 à 1.

C'est jusqu'ici le seul résultat satisfaisant auquel conduisent les expériences précédentes.

Les cristaux jaunes recueillis en A ne donnant pas à l'analyse de résultats concordants, on pouvait se demander s'ils constituaient un corps homogène.

Ils furent retirés de A et placés dans une des branches d'un appareil semblable au précédent plein de gaz ammoniac et mis en communication avec la source de gaz liquide. Après condensation de ce dernier sur les cristaux,

on constata qu'ils paraissaient insolubles, mais qu'ils coloraient le liquide en jaune serin. Ce dernier fut décanté et le gaz condensé de nouveau dans la branche contenant les cristaux. Le liquide resta quelques heures incolore, puis devint jaune. Ces opérations furent répétées pendant plusieurs jours. La teinte des cristaux diminuait peu à peu, mais sans disparaître complètement. Dans une expérience, une pesée effectuée après ces lavages indiqua une perte de 22^{mgr} pour 635^{mgr} de substance.

L'action de l'eau sur ces cristaux était intéressante. Ils se dissolvaient dans ce réactif avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz. C'est à peine si dans certains cas on a eu 1^{cc} ou 2^{cc} d'hydrogène phosphoré. Lorsque les lavages avaient été prolongés, ils se dissolvaient en ne donnant que des traces de ce gaz.

Enfin ils furent introduits dans une petite cellule très aplatie, à faces parallèles, remplie d'hydrogène. Avec cette disposition, ils purent être examinés au microscope. Plusieurs échantillons furent soumis à cet examen. On remarqua que la coloration jaune diminuait avec les lavages. Quelques-uns, sans changer de forme cristalline, étaient devenus incolores.

L'étude de la liqueur provenant de l'action de l'eau sur ces cristaux indiqua la présence de la soude et de l'ammoniac. Son analyse se fit en déterminant l'alcalinité totale et en dosant le sodium à l'état de sulfate. L'ammoniac était évalué par la méthode ordinaire. Ces résultats indiquèrent qu'on avait affaire à des cristaux d'amidure de sodium AzH^2Na , colorés en jaune par une autre substance. On sait en effet qu'on a : $\text{AzH}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O} = \text{AzH}^3 + \text{NaOH}$. Cette dissolution se fait sans dégagement de gaz.

Mais le poids d'amidure alcalin formé dans cette réaction est bien supérieur à celui qui correspond à la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin. Ce dernier est connu d'après le volume d'hydrogène recueilli pendant la préparation. Or il n'est le plus souvent que le $\frac{4}{10}$ de celui

qui est resté en A. On ne peut donc attribuer la formation de ce dernier à la décomposition spontanée de l'ammonium alcalin.

D'autre part, on peut effectuer l'expérience en bornant les lavages à la décantation du sodammonium en excès de A en B. Après évaporation on sépare les deux branches l'une de l'autre. Si l'on étudie l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique sur les substances contenues dans les tubes A et B, on arrive aux conclusions suivantes :

Le sodium en excès et le corps jaune de B donnent un dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène sans résidu solide. La liqueur obtenue n'indique pas la présence d'un composé du phosphore. Dans le cas de l'attaque par l'eau, cette liqueur est fortement alcaline.

Le corps jaune et l'amidure de sodium de A donnent seulement de l'hydrogène phosphoré. Il n'y a pas de traces d'hydrogène. La liqueur qui en résulte n'indique pas non plus la présence d'un composé de phosphore. Dans le cas de l'attaque par l'eau, elle est fortement alcaline.

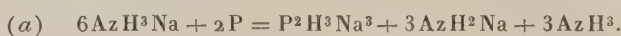
De plus, le poids du phosphore contenu dans le phosphure d'hydrogène recueilli dans ces deux opérations représente sensiblement le poids du phosphore mis en expérience.

De toutes ces observations il faut donc conclure que le corps jaune traité par l'eau ou l'acide chlorhydrique étendu perd tout son phosphore à l'état de phosphure d'hydrogène gazeux, et que l'hydrogène peut être considéré comme provenant uniquement de l'attaque du sodium en excès. Ce dernier ne pourra donc être déduit que du dosage de ce gaz dans l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu.

Enfin, si l'on retranche de l'augmentation de poids, déterminée après la perte de l'ammoniac dans le vide à 100°, le poids de l'amidure provenant de la décomposition spontanée du sodammonium, on constate que ce nombre représente sensiblement le poids de l'amidure laissé en A après les lavages à l'ammoniac liquide.

D'après les expériences précédentes, le corps jaune correspondrait à la formule $P^2H^3Na^3$. Les cristaux jaunes seraient de l'amidure de sodium coloré en jaune par ce dernier corps.

La réaction qui a eu lieu dans le tube A peut donc être représentée par



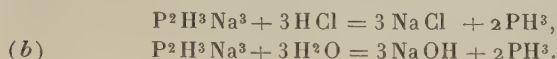
Voici quelques résultats numériques :

	I.			
		En milliatomes.		En milliatomes.
Sodium mis en expérience.....	0 ^{gr} , 6293	27,360	1 ^{gr} , 5372	66,839
Phosphore.....	0 ^{gr} , 2302	7,425	0 ^{gr} , 5745	18,532
Hydrogène dégagé pendant la préparation.....	20 ^{cc} , 07	1,797	50 ^{cc} , 13	4,491
Augmentation de poids de l'appareil.....	0 ^{gr} , 6073	"	1 ^{gr} , 2887	"
Perte de poids (gaz ammoniac) quand on chauffe le corps obtenu un peu au-dessus de 100°	0 ^{gr} , 393	"	0 ^{gr} , 771	"
Sodium en excès, calculé d'après la quantité d'hydrogène dégagé sous l'action de l'eau.....	"	3,179	"	6,658
Phosphure d'hydrogène dégagé pendant la décomposition par l'eau ou l'eau acidulée (phosphore correspondant).....	"	7,395	"	18,478
Sodium correspondant à l'amidure alcalin formé pendant la préparation.....	"	13,081	"	32,356
Amidure de sodium provenant de la décomposition spontanée du sodammonium.....	"	1,797	"	4,491
Sodium combiné au phosphore..	"	11,160	"	27,825

d'où

	I.	II.	Théorie.
$\frac{\text{Na combiné au phosphore}}{\text{phosphore}} \dots$	1,509	1,505	1,5
$\frac{\text{Na combiné au phosphore}}{\text{amidure de sodium}} \dots$	0,990	0,998	1,0

Ce corps, au contact de l'air humide, disparaît avec production de phosphure d'hydrogène gazeux, sans laisser de résidu de phosphore rouge. Traité par les acides et l'eau, il donne lieu aux réactions suivantes :



Chauffé dans le vide, après avoir perdu un peu de gaz ammoniac qu'il retient, le corps $\text{P}^2\text{H}^3\text{Na}^3$ laisse dégager, à partir de 100° , du phosphure d'hydrogène et un peu d'hydrogène, et de 150° à 200° , au contraire, la proportion d'hydrogène phosphoré diminue beaucoup. Enfin, de 200° à 300° , le gaz recueilli n'est que de l'hydrogène. La somme des poids de l'hydrogène pur et de l'hydrogène correspondant au phosphure d'hydrogène représente sensiblement la quantité théorique d'hydrogène contenu dans $\text{P}^2\text{H}^3\text{Na}^3$. Le résidu provenant de cette calcination est noir. Il n'est pas possible de le détacher du verre, qui semble un peu attaqué.

On voit qu'on ne peut guère obtenir le corps $\text{P}^2\text{H}^3\text{Na}^3$ que mélangé soit à du sodium cristallisé, soit à des cristaux d'amidure alcalin.

Il semble, d'après cela, qu'on aurait avantage à mettre en présence des poids de sodium et de phosphore dans des proportions à peine supérieures au rapport de 3 à 1. On éviterait ainsi les lavages au gaz ammoniac exécutés pour entraîner le sodammonium en excès. Mais l'expérience montre que, si l'on n'opère pas avec un excès suffisant de sodium, la réaction (a) n'est plus seule à se produire. On constate la formation de composés difficiles à déterminer. On peut cependant affirmer la présence du corps PH^2Na , auquel M. Joannis ⁽¹⁾ a donné le nom de *phosphidure de sodium* et qu'il a obtenu dans l'action du

(¹) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 557.

phosphure d'hydrogène sur une solution de sodammonium dans le gaz ammoniac liquide.

Potassium. — Si l'interprétation de la réaction du sodammonium en excès sur le phosphore rouge a été pénible, celle de la réaction analogue du potassammonium sur le même métalloïde présente des difficultés matérielles insurmontables.

Dans ce cas, après évaporation, on a constaté la présence d'un corps couleur de terre mélangé à des aiguilles brillantes. Les parois étaient tapissées de masses jaunes. Les lavages n'ont pas permis de séparer les substances les unes des autres.

J'ai essayé de séparer mécaniquement le corps couleur de terre, mais j'ai dû y renoncer, parce qu'il détone au choc et en présence de traces d'air humide avec production de gerbes d'étincelles.

CHAPITRE V.

ACTION DU SODAMMONIUM ET DU POTASSAMMONIUM SUR L'ARSENIC.

Historique. — Gay-Lussac et Thénard ont obtenu les arséniures alcalins en combinant 3 parties d'arsenic et 1 partie de métal alcalin. La réaction se fait avec dégagement de chaleur. L'arséniure de sodium ainsi préparé est une masse d'un gris blanc, grenue, sèche.

En faisant passer de l'arséniure d'hydrogène sur du potassium chauffé, Gay-Lussac et Thénard ont obtenu un arséniure de potassium auquel ils donnent la formule As^2K^3 . Ces auteurs dosent le potassium non combiné par la quantité d'hydrogène mis en liberté dans son action sur l'eau.

L'électrolyse de la potasse avec de l'arsenic comme électrode négative a donné à Davy un corps gris sombre. Attaqué par l'eau, ce corps donne de l'hydrogène arsénié, tandis que le potassium contenu dans le corps donne de

l'hydrogène. Il se forme en même temps de l'arséniure d'hydrogène solide sous forme d'une poudre brune.

Soubeiran a fondu ensemble 3 atomes de potassium et 3 atomes d'arsenic dans un tube chauffé au rouge. Cette masse, traitée par l'eau, donne $\frac{1}{8}$ d'hydrogène, qu'il attribue au potassium qui n'est pas entré en combinaison, $\frac{6}{8}$ d'arséniure d'hydrogène gazeux et $\frac{1}{8}$ d'arséniure d'hydrogène solide ⁽¹⁾.

Gehlen, en chauffant de l'arsenic avec de l'hydrate de potasse jusqu'au rouge naissant, a obtenu, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène, une masse d'un brun foncé qui, traitée par l'eau, donnait de l'arséniure d'hydrogène gazeux.

Landolt a pu combiner 1 partie d'arsenic et 1 partie de sodium. Il avait, comme résidu, une masse d'un blanc d'argent et à cassure cristalline dans laquelle se trouvait parfois une partie amorphe d'un brun clair. Pour cette opération, il chauffait de l'arsenic en poudre fine jusqu'à l'apparition de vapeurs d'arsenic; il retirait alors le creuset du feu et y projetait du sodium. Le creuset, refermé aussitôt, était agité pour mélanger la masse. Il ajoutait du sodium jusqu'à ce que le mélange devint fluide. Ce corps s'enflammait sous le choc.

Enfin, Gay-Lussac et Thénard, en chauffant 1 partie d'arsenic et 2 parties de sodium, ou bien en chauffant du sodium dans de l'arséniure d'hydrogène, ont obtenu une masse terreuse, brune, qui s'oxydait rapidement à l'air et que l'humidité décomposait en hydrogène arsénieux gazeux et solide.

Après avoir étudié l'action des ammoniums alcalins sur le phosphore rouge, je me suis proposé de rechercher si l'on pouvait arriver à préparer des composés analogues en remplaçant le phosphore par l'arsenic.

Action du sodammonium en excès sur l'arsenic. — Tandis qu'avec le phosphore j'avais pu préparer des com-

(1) SOUBEIRAN, *J. Pharm.*, t. XVI, p. 353.

posés différents suivant que le métalloïde ou le sodammonium était en excès, avec l'arsenic, au contraire, j'ai obtenu le même composé AsNa^3 , AzH^3 .

J'ai déjà eu l'occasion d'indiquer comment l'arsenic était purifié. L'arsenic, d'abord distillé dans un gaz inerte, était distillé dans le vide. Plusieurs analyses ont démontré que ce corps ainsi obtenu était pur.

Après avoir fermé à la lampe les deux branches A et B, on fait condenser le gaz ammoniac dans la branche A, où se trouvent déjà le sodium et l'arsenic. Ce dernier corps est donc au milieu d'une solution de sodammonium dans le gaz ammoniac liquéfié.

Au bout de quelques heures, la coloration modérée de cette dissolution commence à diminuer d'intensité. Il se dépose au fond de la branche A un corps rouge brique. Lorsque la réaction est terminée et que tout l'arsenic a disparu, on fait passer la dissolution de sodammonium en excès dans la branche B à travers le tampon de coton de verre placé dans le tube étroit T, et on lave le composé resté en A avec du gaz ammoniac liquéfié dans lequel il est peu soluble. Ces lavages s'exécutent avec les précautions précédemment indiquées dans les essais sur le phosphore.

Après les lavages, il ne reste plus qu'un corps rouge brique, légèrement soluble dans le gaz ammoniac liquéfié, auquel il communique une coloration verdâtre. Cette dissolution, évaporée lentement, laisse déposer des cristaux très petits.

Ce composé rouge brique correspond à la formule AsNa^3 , AzH^3 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Na.....	42,62	42,35	42,86
As.....	46,98	46,34	46,58
AzH ³	10,33	10,69	10,56
	99,93	99,38	99,99

Chauffé dans le vide, ce corps perd son ammoniac et devient noir.

Il contient des traces d'amidure de sodium AzH^2Na , provenant de la décomposition spontanée du sodammonium.

Le dosage de l'hydrogène dégagé simultanément pendant la préparation, en général quelques centimètres cubes, a permis de tenir compte de l'amidure formé, dans le calcul de la composition du produit obtenu.

L'ammoniac combiné est donné par l'augmentation de poids de l'appareil diminué du poids de AzH^2 correspondant à l'amidure formé pendant la préparation.

Pour analyser cet arséniure, on l'a traité par l'acide azotique seul, soit par l'acide chlorhydrique, puis l'acide azotique. L'action de ce dernier acide est prolongée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de résidu solide. Dans la liqueur qui en résulte, on dose l'arsenic soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. A cette quantité d'arsenic, il faut ajouter celle qui correspond à l'arséniure d'hydrogène qui se dégage avec de l'hydrogène toutes les fois que l'on fait agir un acide sur un arséniure alcalin.

L'ammoniac est dosé par la perte de poids qu'éprouve le composé lorsqu'on le chauffe dans le vide.

Ce corps est attaqué par l'air humide. La réaction est très vive. Il se produit des étincelles. L'arséniure d'hydrogène formé s'enflamme en donnant des couronnes blanches d'anhydride arsénieux. Il reste un corps brun qui est de l'arséniure d'hydrogène solide.

Comme on le voit, l'action du sodammonium en excès sur l'arsenic est bien différente de celle du premier corps sur le phosphore rouge dans les mêmes conditions.

Action du potassammonium en excès sur l'arsenic. — L'arsenic et le potassium sont introduits dans la même branche A de l'appareil ATB.

Dans cet appareil fermé à la lampe, on fait condenser le gaz ammoniac. On maintient le tout dans un mélange de glace et de sel. La réaction se manifeste bientôt. On constate, en effet, la formation d'un corps jaune amorphe, un peu soluble dans le gaz ammoniac liquide auquel il communique une coloration jaunâtre.

Lorsque tout l'arsenic est entré en combinaison, le potassammonium en excès est entraîné dans la branche B par des lavages au gaz ammoniac liquéfié. On laisse ensuite le liquide s'évaporer. Lorsque l'appareil ramené à la température ordinaire ne laisse plus dégager de bulles de gaz ammoniac, on sépare à la lampe les deux branches.

L'une contient l'arséniure alcalin pur, l'autre le potassium en excès souillé d'un peu d'amidure et de traces d'arséniure entraîné.

On a dit plus haut que le produit obtenu paraissait jaune au sein de la liqueur. Il conserve cette coloration tant qu'il est recouvert par le gaz liquéfié et que la pression du gaz est notablement supérieure à la pression normale. Sous la pression et à la température ordinaires, il est rouge brique, d'un rouge plus foncé que le composé correspondant du sodium.

L'expérience étant terminée, aucune bulle d'ammoniac ne se dégageant plus, on constate que l'appareil a augmenté de poids.

Ce corps chauffé dans le vide dégage, un peu au-dessous de 300° , du gaz ammoniac. Le poids du gaz recueilli est précisément égal à l'augmentation de poids qu'avait éprouvée l'appareil en tenant compte de la faible correction qui résulte de la formation d'un peu d'amidure.

Après cette perte d'ammoniac le corps est alors noir mat et sa formule est AsK^3 .

A l'état rouge brique, c'est-à-dire tout d'abord, sa formule est AsK^3 , AzH^3 .

L'analyse de ce corps se fait comme dans le cas précé-

dent. Elle a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
As	39,06	38,57	39,54
K	60,93	59,95	60,02
	99,99	98,52	99,56

Le potassium peut être aussi déterminé par différence entre le poids du métal employé et le poids du potassium en excès. Ce dernier peut être calculé d'après le volume d'hydrogène obtenu par l'action ménagée de l'eau sur ce métal.

On a décrit plus haut la préparation d'un arséniure de sodium de formule analogue.

L'arsenic est en excès.

Sodammonium. — J'ai essayé d'opérer en présence d'un excès d'arsenic comme je l'avais fait pour le phosphore, dans l'espoir d'obtenir un composé analogue à celui que j'avais préparé $P^3Na, 3AzH^3$. Mais dans ces nouvelles conditions j'ai obtenu le même corps que précédemment $AsNa^3, AzH^3$. Toutefois, il est plus facile de l'obtenir pur par ce second procédé et il ne contient que des traces d'amidure alcalin. Mais les lavages au gaz ammoniac liquéfié doivent être prolongés beaucoup plus longtemps, l'arséniure de sodium étant beaucoup moins soluble dans le liquide que le sodammonium.

Potassammonium. — L'arsenic était placé dans la branche A et le potassium dans la branche B. L'appareil étant fermé à la lampe, on liquéfie une quantité suffisante de gaz ammoniac dans les deux branches, on fait passer ensuite de A en B, en inclinant l'appareil, un peu de dissolution de potassammonium. On agite le liquide en A en provoquant l'ébullition. Une réaction se produit. Dès que le potassammonium ainsi introduit a disparu, on fait arriver sur l'arsenic, par décantation, un nouveau volume de la

dissolution d'ammonium alcalin, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il soit tout entier entré en combinaison. On provoque de temps en temps l'ébullition du liquide de la branche A pour que les morceaux d'arsenic ne soient pas toujours en contact avec les mêmes couches de la liqueur.

Le corps obtenu se dissout dans le gaz ammoniac liquéfié en donnant un liquide rouge. Il est très rare que l'on puisse empêcher le dépôt sur les parois du corps AsK^3 , AzH^3 .

On fait ensuite repasser de A en B, à travers le tampon de coton de verre, la liqueur rouge obtenue. Il reste donc en A l'arsenic en excès et un peu du corps AsK^3 , AzH^3 , dont on ne peut empêcher la formation.

La liqueur rouge ainsi filtrée à travers le coton de verre laisse déposer par évaporation une masse orangée.

Ce résidu chauffé dégage un peu au-dessous de 300° une certaine quantité de gaz ammoniac et éprouve une perte de poids sensiblement égale à l'augmentation de poids de l'appareil constatée à la fin de l'expérience avant de chauffer à 300° . Dans ce nombre il faudra introduire la faible correction due à la formation d'amidure.

Le corps orangé correspond à la formule As^4K^2 , AzH^3 . En perdant la molécule de gaz ammoniac un peu au-dessous de 300° , il devient rouge. Sa couleur rappelle celle du cinabre. L'analyse de ce corps s'effectue d'après la méthode indiquée plus haut.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
As	79,36	79,65	78,20
K	20,63	20,55	19,12
	99,99	100,20	97,32

On est averti de la présence de AsK^3 , AzH^3 parce que

ce dernier devient noir sous l'action de la chaleur, tandis que As^4K^2 est rouge.

On a vu plus haut que les mêmes essais n'avaient pas donné dans le cas du sodammonium de composé différent, suivant que le métal ou le métalloïde était en excès. La réaction avec le sodammonium est probablement beaucoup plus lente et, par suite, matériellement impossible dans les conditions assez pénibles où doivent se faire les expériences de ce genre.

CHAPITRE VI.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE SOUFRE.

Historique. — A chaque composé du soufre et du sodium correspond une combinaison analogue du soufre et du potassium.

Les principales méthodes qui ont été employées dans la préparation des sulfures alcalins anhydres sont les suivantes :

- 1° Action directe des éléments ;
- 2° Action du métal alcalin sur les combinaisons contenant du soufre ;
- 3° Réduction d'un sel alcalin, surtout du sulfate, par le charbon, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone ;
- 4° Action du soufre sur un sel alcalin fondu, le carbonate de sodium par exemple ;
- 5° Déshydratation des sulfures alcalins hydratés cristallisés sous l'action de la chaleur dans le vide ou dans un courant d'hydrogène.

Le sodium se combine directement au soufre à chaud avec dégagement de chaleur pour former Na^2S . Le monosulfure de potassium se forme également à une température peu élevée avec dégagement de chaleur (Davy, Gay-Lussac et Thénard).

Quand on projette du sodium dans du soufre fondu, il

se forme avec vif dégagement de lumière un pentasulfure de sodium solide qui fond à haute température tout en se décomposant. Il se produit alors du tétrasulfure de sodium (¹).

Le potassium décompose tous les composés contenant du soufre avec formation du sulfure K^2S (²).

Le sulfate de sodium est réduit par le charbon à chaud avec dégagement de gaz carbonique. Cette réduction se fait plus facilement que dans le cas du sulfate de potassium. Avec ce dernier corps il ne se dégage que de l'oxyde de carbone. En réduisant le sulfate de sodium, on obtient une masse couleur chair ou colorée en noir par le charbon; on le dissout dans l'eau. Cette dissolution portée à l'ébullition avec du cuivre et dans un courant d'hydrogène abandonne des cristaux incolores et hygroscopiques de Na^2S (³).

L'hydrate cristallisé $Na^2S + 9H^2O$, obtenu par l'évaporation d'une dissolution de Na^2S dans l'eau, perd à chaud dans un courant d'hydrogène ses 9 molécules d'eau.

L'hydrate $Na^2S + 5H^2O$ (⁴) perd vers 300° 3 molécules d'eau, et à 180°, le reste de son eau de cristallisation.

L'hydrate $K^2S + 5H^2O$ s'obtient en évaporant dans le vide une dissolution concentrée de K^2S dans l'eau; il perd 3 molécules d'eau dans le vide. Les cristaux sont blancs (⁵). Ces cristaux perdent toute leur eau de cristallisation si on les chauffe dans un courant d'hydrogène (⁶).

J'ai appliqué à la préparation des sulfures alcalins la méthode employée pour la recherche de nouvelles combi-

(¹) JONES, *Chem. Soc. J.*, t. XXXVII, p. 43.

(²) SCHRÖNE, *Fr.*, t. VIII, p. 51; *J.* p. 844; 1869.

(³) PRIWOZNIK, *A.*, p. 164-169.

(⁴) BÖTTGER, *A.*, p. 223-335.

(⁵) SABATIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, p. 22-28.

(⁶) SCHRÖNE, *P. A.*, p. 131-380.

naisons du phosphore et de l'arsenic avec les métaux alcalins. On considère toujours deux cas, suivant que le métal ou le métalloïde est en excès.

Le métal est en excès. — Le soufre en cristaux et le métal alcalin sont introduits dans la même branche de l'appareil ATB. Les cristaux de soufre sont préalablement fondus dans un courant de gaz ammoniac pour chasser les dernières traces de sulfure de carbone et de vapeur d'eau.

Après avoir fermé à la lampe les deux branches de l'appareil mis en communication avec la source de gaz ammoniac, on fait condenser ce dernier. Dès que l'ammonium alcalin est formé, sa dissolution ammoniacale réagit sur le soufre. On perçoit nettement au sein du liquide un corps blanc amorphe. On provoque l'ébullition du liquide pour agiter les substances en contact. La réaction est assez rapide.

Lorsque tout le soufre a disparu, on décante l'ammonium en excès de la branche où s'est effectuée la réaction dans l'autre. On lave la combinaison qui s'est formée.

Après ces lavages, il reste un corps amorphe blanc laiteux complètement insoluble dans le gaz ammoniac liquide.

Par suite de cette insolubilité, il arrive parfois que le corps formé recouvre complètement une partie du sodium dès le début de la réaction et forme une couche protectrice qui arrête l'attaque. En même temps, dans les autres portions de la liqueur le soufre se trouve en excès par rapport à l'ammonium alcalin et donne naissance à d'autres combinaisons sulfurées.

Il est donc préférable de placer le soufre dans la branche A, par exemple, et le métal alcalin dans la branche B. Après la condensation du gaz ammoniac on a en A une dissolution rouge violet et en B une solution d'ammonium alcalin. On fait passer par petites portions la dissolution de soufre dans celle de l'ammonium alcalin. Le

sulfure blanc se rassemble au fond de la branche A au fur et à mesure de sa formation. Lorsque tout le soufre est entré en combinaison, on procède aux lavages à l'ammoniac liquide, comme il a été indiqué plus haut.

La réaction est assez rapide pour qu'il se forme très peu d'amidure alcalin. On ne recueille jamais plus de 2^{cc} à 3^{cc} d'hydrogène. Ils peuvent être négligés.

Les deux branches sont séparées à la lampe. En B on dose le métal alcalin par pesée quand le tube est vide, ou d'après l'hydrogène dégagé sous l'action de l'eau. En retranchant ce poids de celui du métal mis en réaction on a la quantité de métal combiné. Le soufre est donné par la pesée qui précède l'expérience.

Le sulfure de la branche B peut, d'autre part, être traité par un corps oxydant. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum et le métal à l'état de sulfate alcalin.

Les masses amorphes ainsi obtenues correspondent, d'après les résultats d'analyses, aux formules Na^2S et K^2S .

Cette méthode permet de préparer des monosulfures alcalins très purs.

		Trouvé.	
Na^2S .	Calculé.	I.	II.
S	41,02	41,00	41,45
Na	58,97	58,89	58,54
	<u>99,99</u>	<u>99,89</u>	<u>99,99</u>

		Trouvé.	
K^2S .	Calculé.	I.	II.
S	29,09	29,12	29,42
K	70,90	70,80	70,59
	<u>99,99</u>	<u>99,92</u>	<u>99,96</u>

Le métalloïde est en excès. — On fait agir par petites portions la dissolution mordorée de l'ammonium alcalin sur la dissolution rouge violet du soufre. On se place

dans des conditions telles que le soufre soit en grand excès. La réaction est terminée quand la liqueur est devenue rouge.

Ici se présente une difficulté qu'on n'avait pas rencontrée dans les cas précédents.

Le soufre est aussi soluble que le sulfure formé dans le gaz ammoniac liquide; on ne peut donc séparer les deux corps par filtration et lavages comme on l'a fait plus loin pour les sélénieux et les tellures.

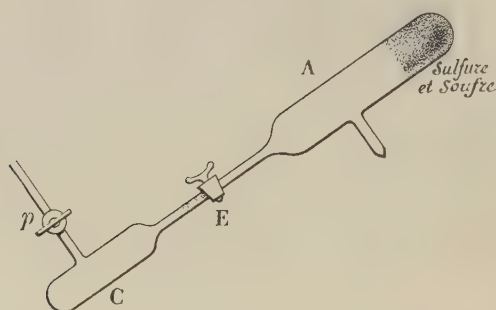
On laisse le liquide rouge dans la partie de l'appareil où il a pris naissance, et, en le maintenant à une température voisine de -25° , on permet au gaz ammoniac de se dégager lentement. Le liquide est toujours rouge. On laisse la température remonter jusqu'à 2° ou 3° au-dessus de zéro. Lorsqu'il ne se dégage plus de bulles de gaz ammoniac à cette température, on ferme le robinet de l'appareil et on le détache du tube de plomb pour le porter sur le plateau d'une balance. On a constaté, à ce moment de l'expérience, la formation au sein du liquide épais, qui conserve sa couleur, d'aiguilles jaune rougeâtre, qui se présentent en touffes partant d'un même point. Refroidi à -79° , le liquide ne se prend pas en masse. Les pesées, faites en arrêtant l'expérience à ce moment, ont toutes indiqué qu'il y avait environ 4 molécules de gaz ammoniac absorbé pour 1 atome de sodium combiné. Trois molécules de gaz ammoniac se dégagent si on laisse l'appareil revenir à la température ordinaire.

Le liquide rouge a disparu à ce moment et a abandonné des cristaux qui paraissent rouge orangé. Chauffé au bain-marie entre 80° et 100° , le reste de l'ammoniac absorbé se dégage; le corps devient jaune. Au milieu du sulfure on peut distinguer les aiguilles de soufre, qui sont d'un jaune plus clair.

Pour séparer le métalloïde en excès du sulfure, j'ai eu recours au moyen suivant. Dans le tube à robinet qui ter-

mine la branche A, renfermant le mélange des deux corps,

Fig. 7.



on introduit un tampon de coton de verre E. On y soude ensuite une chambre en verre C munie d'un robinet *p*. On fait le vide dans tout l'appareil. Puis, le robinet R étant fermé, on laisse entrer en C de l'eau distillée privée d'air par une ébullition prolongée.

En inclinant l'appareil de façon que le sulfure soit à la partie supérieure, et plongeant le réservoir C dans un bain-marie, on provoque l'ébullition de l'eau.

Celle-ci se condense en A, entraîne le sulfure en retombant en C et abandonne les cristaux de soufre en excès retenus par le tampon. Cette opération ne donne de bons résultats qu'à la condition qu'elle soit conduite très rapidement. J'ai quelquefois trouvé un poids de soufre en excès un peu plus faible que celui indiqué par la théorie.

L'analyse des dissolutions de ces sulfures a donné pour formules Na^2S^5 et K^2S^5 :

		Trouvé.	
		I.	II.
Na^2S^5 .	Calculé.		
Na	22,32	21,98	22,02
S	77,67	78,01	77,85
	99,99	99,99	99,87

et

K ² S ⁵ .	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
K.....	32,77	32,45	32,82
S.....	67,22	67,53	67,41
	99,99	99,98	99,23

Ces polysulfures alcalins absorbent rapidement le gaz ammoniac. Introduits dans une atmosphère du dernier gaz, la pression diminue rapidement, et lorsque l'ammoniac est en quantité suffisante, la masse se liquéfie en un liquide rouge.

Les monosulfures Na²S et K²S obtenus plus haut sont blancs, insolubles dans le gaz ammoniac liquéfié. Cette propriété a permis de les séparer de l'ammonium alcalin en excès. On a constaté également que le gaz liquide restait incolore en présence de ces monosulfures.

Or, en s'appuyant sur une expérience de Weyl (¹), tous les auteurs écrivent que le sulfure de sodium Na²S absorbe le gaz ammoniac en tube scellé et se transforme en une masse jaune orangé. Une partie se dissout. A l'ébullition avec de l'eau il se dégage du sulfure d'ammonium.

Weyl a été guidé dans ses expériences par des idées préconçues sur lesquelles je ne m'arrêterai pas. Je montrerai simplement que l'interprétation des faits est mauvaise.

Dans une branche d'un appareil où il peut faire condenser de l'ammoniac provenant de chlorure d'argent ammoniacal chauffé, il introduit du sodium et du soufre dans le rapport de 2 atomes du premier pour 1 atome du second. Il met ainsi en présence 0^{gr}, 318 de sodium et 0^{gr}, 221 de soufre (13^{m.a}, 826 Na pour 6^{m.a}, 906 S); et il fait condenser l'ammoniac sur ces deux corps. Le liquide, d'abord mordoré, devient au bout de peu de temps jaune orangé; après

(¹) WEYL, *P. A.*, t. CXXIII, p. 632.

évaporation il reste une masse jaune. Weyl trouve alors une augmentation de poids de 0^{gr}, 118 ($\text{AzH}^3 = 6^{\text{gr}}, 941$). Deux autres expériences lui auraient, paraît-il, donné le même résultat. Il conclut de là que le sulfure de sodium formé se dissout en partie dans l'ammoniac liquide et qu'il se colore en jaune en se combinant avec l'ammoniac. Il croit même à l'existence d'un sulfure de tétrasodammonium $(\text{AzNa}^4)^2\text{S}$.

J'ai repris ces expériences en me rapprochant autant que possible des proportions de soufre et de sodium que Weyl a mis en présence. Dans aucun cas je n'ai obtenu l'augmentation de poids indiquée par ce chimiste.

L'explication du phénomène qu'il a observé peut se donner en disant que, ne s'étant pas placé en présence d'un grand excès d'ammonium alcalin, il a obtenu, outre le monosulfure Na^2S , un polysulfure alcalin qui jouit de la propriété d'absorber le gaz ammoniac. Cette absorption est accompagnée d'une liquéfaction.

CHAPITRE VII.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE SÉLÉNIUM.

Historique. — Le sélénium et le potassium se combinent à une température peu élevée. La réaction est explosive et ne donne pas de corps cristallisé. Berzélius ⁽¹⁾ a essayé aussi de préparer un séléniure de potassium en fondant ensemble du sélénium et un carbonate ou un hydrate de potassium. Il obtient ainsi une masse rougeâtre soluble dans l'eau.

En décomposant par le charbon le sélénite et le séléniate de potassium, Wöhler et Dean ⁽²⁾ ont obtenu un

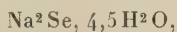
(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. II, p. 247.

(2) WÖHLER et DEAN, *Ann. Pharm.*, t. XC VII, p. 5.

produit impur. Jackson (1) a appliqué ce dernier procédé à la préparation du sélénure de sodium; il n'est pas arrivé à un produit beaucoup plus pur.

Uelsmann (2) fait agir de l'acide sélénhydrique sur une dissolution concentrée de soude. Lorsque la solution est complètement saturée, il l'évapore dans un courant d'hydrogène. Il obtient ainsi des cristaux rouges. Il est probable que ce n'était pas là un monosélénure alcalin et que ce composé avait déjà subi un commencement de décomposition. Cet auteur ne donne pas du reste la composition exacte de cette substance.

Enfin, M. Fabre (3) prépare, en faisant passer un courant d'acide sélénhydrique, dans une dissolution peu concentrée de soude (1 partie de soude pour 4 parties d'eau), une dissolution d'un sélénure qu'on peut faire cristalliser combiné à 16 molécules d'eau. Cette dissolution concentrée traitée par un excès de soude solide laisse déposer, par refroidissement de la liqueur, de fines aiguilles blanches que l'on peut sécher soit dans un courant d'azote, soit par compression sous une couche de kaolin en tube fermé. Ces cristaux, dont la formule était



étaient ensuite chauffés dans un courant d'azote en ne dépassant pas 400°. Il obtient une substance qui est rouge à l'état de fusion, jaune puis blanche à froid, à cassure cristalline. Comme tous les sélénures alcalins, elle rougit rapidement à l'air et tombe en déliquescence.

Ce composé ainsi préparé renferme toujours des silicates et des aluminates provenant de l'attaque du verre ou des nacelles de porcelaine qui ont servi aux opérations. Il contient 5 à 6 pour 100 d'impuretés.

(1) JACKSON, *Deut. Ges. Bull.*, t. VII, p. 1277.

(2) UELSMANN, *Ann. Pharm.*, t. CXVI, p. 127.

(3) FABRE, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2^e série, t. LXVII, p. 230.

M. Fabre a aussi tenté de préparer le monosélénium de potassium en décomposant le séléniate de potassium par le charbon. Comme ce procédé ne donnait qu'un produit mélangé de sélénium et de séléniate de potassium, il se contenta de déshydrater le sélénium cristallisé $K_2S, 9H_2O$. Ce dernier était obtenu en saturant par l'acide sélénhydrique une dissolution très concentrée de potasse (1 partie de potasse pour 2 parties d'eau). Ces cristaux, très altérables à l'air humide, étaient placés dans un petit ballon de verre traversé par un courant d'hydrogène. On chauffe légèrement pour ne pas attaquer le verre. Malgré cela le produit obtenu contient toujours une assez grande quantité de silicates.

De l'action des ammoniums alcalins sur le sélénium résultent au contraire des sélénures très purs.

Excès d'ammonium alcalin. — Le sélénium employé dans ces expériences a été purifié par la méthode indiquée dans le Chapitre II.

Le sélénium et le métal alcalin sont introduits dans la même branche de l'appareil ATB rempli de gaz ammoniac sec. Les deux branches étant fermées à la lampe, elles sont mises en communication avec le réservoir de gaz ammoniac liquéfié, pur et anhydre, que l'on fait condenser dans le tube A. L'ammonium alcalin se dissout dans l'excès de gaz ammoniac liquide en donnant une liqueur mordorée qui baigne les morceaux de sélénium. Dès le début de l'expérience, la réaction se manifeste par la formation d'un corps blanc en poudre insoluble dans la liqueur.

Lorsque tout le sélénium est entré en combinaison, on décante de A en B la dissolution de l'ammonium alcalin en excès. Par des lavages répétés à l'aide du gaz ammoniac liquéfié on entraîne le métal resté en A.

On obtient ainsi un corps amorphe, blanc mat, complètement insoluble dans le gaz ammoniac liquide, soluble dans l'eau privée d'air en donnant une dissolution inco-

lore. Sous l'action de l'air cette dissolution rougit fortement et laisse déposer du sélénium en poudre rouge.

Les séléniures de sodium et de potassium ainsi obtenus correspondent aux formules Na^2Se et K^2Se . Ils ont été analysés en les attaquant par l'eau de brome; le sélénium est dosé à l'état de sélénium et le métal alcalin à l'état de sulfate.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Na.....	36,80	36,06	36,10
Se.....	63,20	63,93	63,80
	<u>100,00</u>	<u>99,99</u>	<u>99,90</u>
		I.	II.
K.....	49,68	49,19	50,18
Se.....	50,32	50,72	47,75
	<u>100,00</u>	<u>99,91</u>	<u>99,93</u>

Le métal alcalin en excès se trouve dans la branche B, qui peut être facilement séparée de A. Du volume d'hydrogène dégagé par l'action ménagée de l'eau l'on déduit la quantité de sodium ou de potassium non combiné. Un autre contrôle des analyses précédentes est fourni par la différence de poids qu'on obtient en pesant la branche B contenant le métal alcalin et la pesant débarrassée de ce corps.

Excès de sélénium. — Le sélénium est introduit en petits morceaux dans la branche A et le métal alcalin dans la branche B de l'appareil ATB. Après les pesées, les deux branches sont fermées à la lampe. On y fait condenser le gaz ammoniac. Lorsque la dissolution de l'ammonium alcalin est effectuée, on la fait passer par petites portions dans la branche A qui contient le sélénium. On se trouve toujours ainsi en présence d'un grand excès de

sélénium. Le monoséléniure blanc se forme d'abord, puis disparaît. La liqueur mordorée devient brune et très limpide.

Lorsque tout l'ammonium alcalin est entré en combinaison, on fait passer la liqueur brune dans la branche qui contenait primitivement le métal alcalin. Le sélénium non attaqué reste à découvert. On le lave à l'aide du gaz ammoniac liquéfié jusqu'à ce que la liqueur condensée en A soit incolore.

La liqueur brune qui est réunie entièrement dans la branche B est évaporée lentement. Pendant toute la durée du dégagement du gaz ammoniac, l'appareil est maintenu à une température voisine de -25° . On laisse partir ainsi tout le gaz qui peut se dégager. Lorsque au bout de plusieurs heures aucune bulle ne s'échappe plus, on constate l'existence d'un liquide brun épais qui dégage du gaz ammoniac quand on élève la température.

La branche B, où se trouve la combinaison du sélénium et du métal alcalin, est refroidie jusqu'à ce que la tension soit égale à la pression atmosphérique. Les deux branches sont séparées à la lampe.

Les morceaux de sélénium non attaqué qui sont restés en A sont pesés. On a vu dans le Chapitre II que ce corps pouvait être lavé sans perte sensible, grâce à son insolubilité, dans les conditions où l'on opérait, dans le gaz ammoniac liquéfié.

La branche B est mise en communication avec un manomètre à air libre. On remarque que la tension diminue lentement au fur et à mesure qu'on enlève de l'ammoniac. Le liquide considéré au moment où, maintenu pendant plusieurs heures à -25° il ne se dégage plus de gaz, se prend en masse quand on le refroidit à -55° . A une température plus élevée, au contraire, il redevient limpide, tandis que la pression augmente avec elle.

Une pesée faite à ce moment indique qu'une molécule

de sélénium alcalin a absorbé, pour pouvoir se prendre en masse à -55° , environ 4 molécules de gaz ammoniac.

Vers $+20^{\circ}$ ou $+25^{\circ}$, le corps perd tout le gaz ammoniac qu'il contient. Si l'évaporation est lente, la combinaison se présente sous la forme d'une masse cristalline brune soluble dans l'eau en donnant une liqueur violette. Introduit dans une atmosphère de gaz ammoniac sous pression, ce corps l'absorbe rapidement en redevenant liquide.

Sa dissolution dans l'eau, exposée à l'air, laisse déposer du sélénium. Traitée par un acide, elle dégage de l'hydrogène sélénié, tandis que du sélénium en poudre rouge est mis en liberté.

Les séléniures de sodium et de potassium ainsi obtenus présentent le même aspect. Dissous dans l'eau de brome, ils donnent une liqueur dont l'analyse s'effectue comme plus haut.

Ces deux corps correspondent aux formules Na^2Se^4 , K^2Se^4 .

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Na.....	12,70	12,50	12,45
Se.....	87,29	87,49	87,51
	99,99	99,99	99,96
K.....	19,80	19,35	19,07
Se.....	80,20	80,48	99,85
	100,00	99,83	99,92

L'analyse précédente peut être contrôlée par la pesée du sélénium en excès dans la branche A.

CHAPITRE VIII.

ACTION DES AMMONIUMS ALCALINS SUR LE TELLURE.

Historique. — Davy a préparé du tellure de potassium en chauffant ce métal avec du tellure dans une atmosphère d'hydrogène; il a un grand dégagement de chaleur.

Le tellure ainsi obtenu est une masse de couleur cuivre; il est sombre, cassant, de cassure cristalline. Il fond au rouge sombre.

Berzélius a essayé de préparer le tellure de potassium en fondant du tellure avec de l'hydrate de potasse ou avec du carbonate de potassium. Il se forme un peu de tellurite et il reste du tellure non combiné.

Davy a électrolysé de la potasse solide ou une lessive de potasse en prenant du tellure comme cathode. Le tellure finit par se dissoudre en donnant du tellure de potassium. Mais ce dernier est détruit par l'hydrogène dégagé à l'anode et du tellure est mis en liberté. Le corps obtenu est couleur de nickel et se dissout dans l'eau en donnant une liqueur rouge.

Oppenheim a essayé de préparer le tellure de potassium en chauffant du tellure avec du cyanure de potassium, ou du tellurite ou du tellurate du même métal, dans un courant d'hydrogène avec du charbon. On a un corps gris d'acier et cassant.

Berzélius avait également fait passer de l'hydrogène telluré sur de la potasse.

MM. Berthelot et Fabre ont fait passer de l'hydrogène telluré dans une dissolution de potasse complètement privée d'oxygène. Ils concentraient à l'abri de l'air. L'hydrogène telluré était préparé en faisant agir l'eau ou l'acide chlorhydrique sur du tellure de magnésium, corps blanc floconneux obtenu en faisant agir la vapeur de tellure en excès sur du magnésium chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec.

Binaud faisait agir le tellure à chaud sur de l'amalgame de potassium ou de sodium. Mais ces corps contenaient toujours du métal alcalin non combiné. En effet, traités par l'eau, ils donnaient un dégagement d'hydrogène.

Davy a préparé le tellure de sodium comme celui du potassium, en chauffant du sodium avec du tellure dans une atmosphère d'hydrogène.

Enfin Oppenheim réduit par le charbon le tellurite de sodium dans un courant d'hydrogène.

Tous ces procédés ont donné des corps contenant, soit un excès de métal alcalin, soit un excès de tellure, et mal définis.

Ici encore la méthode appliquée dans les cas du soufre et du sélénium a permis d'obtenir des tellurures alcalins anhydres et purs.

Le tellure était préparé en purifiant le tellure pur du commerce. Ce dernier était attaqué par l'acide nitrique pur et le résidu de cette liqueur évaporée plusieurs fois à sec était dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Le tellure précipité de cette solution par un courant de gaz sulfureux était, après plusieurs lavages, dissous dans de l'acide sulfurique chaud additionné d'acide azotique. La dissolution se fait très régulièrement. Il suffit d'évaporer lentement. Lorsque la liqueur a obtenu une concentration suffisante, il se forme à la surface de belles aiguilles nacréées. Elles se rassemblent au fond; la masse apparaît comme de l'acide borique en paillettes. C'est un corps très stable, non hygrométrique.

M. Metzner ⁽¹⁾ sépare le sélénium du tellure en faisant entrer ce dernier corps dans cette combinaison. Il indique aussi l'avantage qu'il y a à doser le tellure après l'avoir ainsi transformé.

Le tellure étant précipité de nouveau de cette combinaison, $2\text{TeO}^3\text{SO}^3$, est distillé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène.

On s'est également procuré du tellure cristallisé par la décomposition de l'hydrogène telluré ⁽²⁾. Cette méthode donne du tellure très pur, mais le rendement est très

(¹) METZNER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XV, p. 265.

(²) DITTE, *Ann. de l'Éc. Norm. sup.*, 2^e série, t. I, p. 293.

faible. Elle a été employée dans quelques cas seulement. C'est par cette méthode que M. Metzner ⁽¹⁾ a préparé le tellure pur avec lequel il a déterminé le poids atomique de ce dernier corps.

Le tellure pur était ensuite fondu et coulé en petits cylindres.

Excès d'ammonium alcalin. — En suivant le mode opératoire indiqué à propos du sélénium, j'ai obtenu les deux tellures amorphes Na^2Te et K^2Te , blancs, insolubles dans le gaz ammoniac liquide. Cette dernière propriété permet de le séparer facilement de l'excès d'ammonium alcalin. Ils sont solubles dans l'eau. Ils n'absorbent pas le gaz ammoniac.

L'analyse a été effectuée en les attaquant par le brome et l'eau de brome.

Le tellure est dosé à l'état de $2\text{TeO}^3\text{SO}^3$, le métal alcalin à l'état de sulfate.

		Trouvé.	
		I.	II.
Na^2Te .	Calculé.		
Na	26,45	26,57	26,32
Te	73,55	73,40	73,53
	100,00	99,97	99,85
K^2Te .			
K	37,88	37,23	37,42
Te	62,12	62,62	62,45
	100,00	99,85	99,87

Excès de tellure. — On fait agir par petites portions l'ammoniac alcalin sur du tellure en morceaux, de façon à être toujours en présence d'un excès du métalloïde. Il se forme d'abord du monotellure blanc en suspension dans

(¹) METZNER, *loc. cit.*

la liqueur mordorée. Il disparaît ensuite, tandis que la liqueur reprend sa limpidité et devient violette.

Lorsque tout l'ammonium alcalin est entré en combinaison, on sépare le liquide du tellure non attaqué. On lave ce dernier à l'aide du gaz ammoniac liquide, dans lequel ce métalloïde est insoluble, puis on laisse dégager le gaz ammoniac en maintenant l'appareil à une température voisine de -25° . Le liquide, d'abord violet, devient brun, épais. Pendant que le gaz se dégage bulle à bulle, on laisse la température remonter vers -15° .

On a remarqué que, dans cet intervalle et avec ce degré de concentration, le liquide soumis à l'agitation se prenait en masse. A partir de -15° , il redevient liquide et présente une tension bien supérieure à la pression atmosphérique. Cette tension diminue lentement au fur et à mesure qu'on enlève le gaz ammoniac.

Une pesée, faite au moment où le corps s'est pris en masse par refroidissement, indique que 1 molécule de tellure alcalin a absorbé 4 molécules de gaz ammoniac.

Si l'évaporation du corps redevenu liquide est lente, on obtient un corps cristallisé, brun foncé, exempt d'ammoniac.

Les deux tellures alcalins présentent le même aspect. Placés dans une atmosphère de gaz ammoniac sous pression, ils absorbent ce gaz en se liquéfiant.

La méthode d'analyse donnée plus haut conduit aux formules Na^2Te^3 et K^2Te^3 .

Un contrôle de ces analyses est fourni par la pesée du tellure non attaqué.

Na ² Te ³ .	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Na	10,70	10,65	10,52
Te	19,30	89,40	89,45
	100,00	100,05	99,97

II.

6

et

 K^2Te^3 .

K.....	16,89	16,95	16,84
Te.....	83,11	83,10	83,09
	100,00	100,05	99,93

CONCLUSIONS.

J'ai montré, au début de ce travail, les difficultés que présente l'union directe de certains éléments avec les métaux alcalins, lorsqu'on cherche par cette méthode à obtenir des composés définis et purs. J'ai rappelé les résultats auxquels on était arrivé en remplaçant, dans ces réactions, les métaux alcalins par les ammoniums alcalins.

J'ai borné mon étude aux métalloïdes suivants : phosphore, arsenic, soufre, sélénium, tellure.

Après avoir, dans le premier Chapitre, décrit le dispositif adopté dans l'exécution de ces recherches, j'ai étudié, dans le Chapitre suivant, l'action du gaz ammoniac sur l'iode et celle de l'ammoniac liquide sur les métalloïdes précédents en me rapprochant autant que possible des conditions dans lesquelles j'avais à étudier ensuite l'action de ces mêmes métalloïdes sur les ammoniums alcalins.

Le gaz ammoniac, en réagissant sur l'iode à basse température, donne naissance aux trois composés cristallisés suivants : AzI^3 , $3AzH^3$; AzI^3 , $2AzH^3$; AzI^3 , AzH^3 .

Dans le second Chapitre j'ai étudié l'action des ammoniums alcalins sur l'iodure d'azote. Cette étude a confirmé la formule de l'iodure d'azote en montrant que cette réaction donne naissance à un iodure alcalin et à un dégagement d'azote.

Dans la plupart des cas, suivant que l'ammonium alcalin

ou le métalloïde était en excès, j'ai obtenu des combinaisons différentes.

Avec le phosphore j'ai préparé, dans le cas d'un excès de ce métalloïde, les phosphures P^3Na et P^5K et les composés $P^3Na, 3AzH^3$ et $P^5K, 3AzH^3$.

Dans le cas où l'ammonium alcalin est en excès, je n'ai pu avoir qu'un composé du sodium, corps jaune de formule $P^2H^3N^3$ qui, sous l'action de l'eau et des acides, dégage du phosphore d'hydrogène pur. Tout le phosphore contenu dans ce corps jaune est ainsi transformé en phosphore d'hydrogène gazeux.

L'arsenic a donné, lorsqu'il est en grand excès par rapport au potassammonium, l'arséniure As^4K^2 , rouge cinabre, qui se combine avec une molécule de gaz ammoniac, et qui, à cet état, se dissout dans le gaz ammoniac liquéfié, en donnant une liqueur dont la couleur rappelle celle de la dissolution dans ce même liquide des corps $P^3Na, 3AzH^3$ et $P^5K, 3AzH^3$.

Un excès d'ammonium alcalin a fourni les deux corps $AsNa^3, AzH^3$ et AsK^3, AzH^3 , combinaisons à l'aspect rouge brique qui, sous l'action de la chaleur, abandonnent la molécule d'ammoniac et se transforment en deux arséniures noirs $AsNa^3$ et AsK^3 .

Enfin, le soufre, le sélénium et le tellure, lorsqu'ils sont en présence d'un excès d'ammonium alcalin, donnent naissance aux monosulfures, monoséléniures et monotellurures suivants : $Na^2S, K^2S; Na^2Se, K^2Se; Na^2Te, K^2Te$; corps blancs, amorphes, n'absorbant pas le gaz ammoniac, insolubles dans ce gaz liquéfié.

Lorsque ces métalloïdes sont en excès, il résulte de leur action sur les ammoniums alcalins les corps : $Na^2S^5, K^2S^5; Na^2S^4, K^2Se^4; Na^2Te^3, K^2Te^3$.

Les sulfures alcalins sont jaune orangé; les séléniures et les tellurures sont bruns. Ils absorbent tous très rapide-

ment le gaz ammoniac en se liquéfiant. Ce liquide est rouge avec les sulfures, brun foncé avec les sélénures et rouge violet avec les tellures.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SÉCONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Analyse spectrale.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages .
INTRODUCTION.....	1
Préparation du gaz ammoniac liquide. Description du dispositif et des appareils employés.....	7
Action du gaz ammoniac sec sur l'iode sec.....	12
Action du gaz ammoniac liquéfié sur le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium et le tellure.....	24
Action des ammoniums alcalins sur l'iodure d'azote.....	33
Action du sodammonium et du potassammonium sur le phosphore rouge.....	37
Action du sodammonium et du potassammonium sur l'arsenic....	58
Action des ammoniums alcalins sur le soufre.....	65
Action des ammoniums alcalins sur le sélénium.....	72
Action des ammoniums alcalins sur le tellure.....	77
Conclusions.....	82

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28760 Quai des Grands-Augustins, 55.
